

**Synthese und Schwingungsspektren von
Methylquecksilber-Verbindungen und Komplexen
des Quecksilbers mit Sulfit und Selenit**

von

Andreas Zober

aus

Leipzig

1972 # 275

**Synthese und Schwingungsspektren von
Methylquecksilber - Verbindungen und Komplexen
des Quecksilbers mit Sulfit und Selenit**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt
von
Andreas Zober
aus
Leipzig

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1972

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Jacobs

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. D. Breitinger
2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit
Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Brei t i n g e r
am Institut für Anorganische Chemie I
(Vorstand: Prof. Dr. K. Bro d e r s e n)
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
in der Zeit von Januar 1970 bis Januar 1972 durchgeführt.

Bei Herrn Prof. Dr. K. Bro d e r s e n bedanke ich mich für
das erwiesene Vertrauen.

Den Herren Prof. Dr. H. S c h u m a n n vom Institut für Anorganische
Chemie der Technischen Universität Berlin und Prof. Dr. E. Lindner
vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen bin ich
für die Möglichkeit zur Aufnahme von Raman-Spektren zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. H.P. F r i t z vom Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität München danke ich für die Möglichkeit zur
Messung von FIR - Spektren.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. <u>Allgemeiner Teil</u>	1
I. Synthesen und Schwingungsspektren von Methylquecksilberverbindungen	1
I. 1. Einleitung	1
I. 2. Betrachtungen zur Darstellung eines Methylmercurioacetamides	2
I. 3. Versuche zur Synthese von Methylquecksilberfluorid	3
I. 4. Synthese von Methylquecksilberfluorid	4
I. 4. 1. Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren von Methylquecksilberfluorid	5
I. 5. Darstellung von N-Monomethylmercurioacetamid	7
I. 5. 1. Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren von N-Monomethylmercurioacetamid	11
I. 5. 2. Thermisches Verhalten von N-Monomethyl- mercurioacetamid	18
I. 6. Toxikologische Betrachtung zu den Methylquecksilber- verbindungen	20
II. Komplexe des Quecksilbers mit Sulfito-Liganden	21
II. 1. Betrachtungen über Sulfito-Komplexe	21
II. 1. 1. Darstellung der Bissulfitomercurate (II)	22
II. 1. 2. Bindungsverhältnisse in den Bissulfitomercuraten (II)	23
II. 1. 3. Röntgenographische Untersuchungen am $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$	24
II. 1. 4. Thermisches Verhalten des Dinatrium-bissulfitomercu- rates (II) -2- Wasser $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28
II. 1. 5. Diskussion der Schwingungsspektren	29
II. 1. 5. 1. Die Schwingungsspektren für das Diammoniumbissulfito- mercurat (II) $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$	29
II. 1. 5. 2. Die Schwingungsspektren für das Dinatriumbissulfito- mercurat (II) -2- Wasser $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	35

II. 2.	Der gemischte Ammin-sulfito-Komplex des Quecksilbers	39
II. 2. 1.	Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren des Quecksilber-ammin-sulfito-Komplexes	40
III.	Komplexe des Quecksilbers mit Selenito-Liganden	50
III. 1.	Betrachtungen über Komplexe mit Selenito-Liganden	50
III. 1. 1.	Darstellung des Dinatrium-bisselenitomercurates (II) -2- Wasser $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50
III. 1. 2.	Thermisches Verhalten von Dinatrium-bisselenitomercurat (II) -2- Wasser	51
III. 1. 3.	Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren	52
III. 2.	Versuche zur Darstellung eines gemischten Ammin-selenitoKomplexes des Quecksilbers (II)	57
B.	<u>Experimenteller Teil</u>	59
I.	Darstellung der Verbindungen und Analysenwerte	59
I. 1.	Methylquecksilberfluorid CH_3HgF	59
I. 2.	N-Methylmercurioacetamid $\text{CH}_3\text{CONH Hg CH}_3$	60
I. 2. 1.	Analysen von N-Methylmercurioacetamid	60
I. 3.	Dimethylquecksilber $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$	60
I. 4.	Dinatrium-bissulfitomercurat (II) -2- Wasser $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	61
I. 4. 1.	Analysen von Dinatrium-bissulfitomercurat (II) -2- Wasser	61
I. 5.	Diammonium-bissulfitomercurat (II)	61
I. 5. 1.	Analysen von Diammonium-bissulfitomercurat (II)	61
I. 6.	"Amidoquecksilbersulfonsäure" $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++} [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^-$..	62
I. 6. 1.	Analysen von Amidoquecksilbersulfonsäure	62
I. 7.	Diammin-quecksilber (II)-sulfat $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$	62
I. 7. 1.	Analysen von Diammin-quecksilber (II)-sulfat	62

I. 8.	Dinatrium-bisselenitomercurat (II) -2- Wasser $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	63
I. 8. 1.	Analysen von Dinatrium-bisselenitomercurat (II) -2- Wasser	63
II.	Analysenverfahren	63
II. 1.	Quecksilber-Analysen	63
II. 2.	C-H-N - Analysen	64
II. 3.	Fluorid - Analysen	64
II. 4.	Selen - Quecksilber - Trennung	64
III.	Meßmethoden	65
III. 1.	Infrarotspektren	65
III. 2.	Raman-Spektren	65
III. 3.	Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrische Analyse (TGA)	66
III. 4.	Pyknometrische Dichtebestimmung	66
III. 5.	Guinieraufnahmen	66
III. 6.	Einkristallaufnahmen	66
III. 7.	Rechenprogramm	67
C.	<u>Zusammenfassung</u>	68
D.	<u>Literaturverzeichnis</u>	70

A. Allgemeiner Teil

I. Synthesen und Schwingungsspektren von Methylquecksilberverbindungen

I. 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurde eine größere Anzahl neuer Substitutionsprodukte mit dem Methylquecksilberkation bekannt. Hauptsächlich untersuchte man spektroskopisch die Ammoniumsalze der allgemeinen Formel $\left[\text{NH}^{(4-n)} (\text{CH}_3\text{Hg})_n \right]^+ \text{X}^-$ (1, 1a, 4), Sauerstoffverbindungen der Formel $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{O}$, $\left[(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{O} \right]^+ \text{X}^-$ (2, 3, 4, 6), Schwefelverbindungen $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$, $\left[(\text{CH}_3\text{Hg})_3\text{S} \right]^+ \text{X}^-$ (3, 4) sowie Phosphoniumsalze $\left[(\text{CH}_3\text{Hg})_4\text{P} \right]^+ \text{X}^-$ (5). Hierbei handelt es sich um Verbindungen mit zum Teil formal positiv geladenen Atomen der 5. bzw. 6. Hauptgruppe. Erst in letzter Zeit folgten Berichte über Körper, an denen ein Atom der 5. Hauptgruppe, der Stickstoff, formal ungeladen mit der Koordinationszahl drei, durch Methylquecksilberreste substituiert ist. Die erste derartige Publikation befaßt sich mit dem Trismethylquecksilberamin ⁶⁾; ferner existieren seit kürzester Zeit Alkylquecksilberamine RHgNR_2' ($\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), in denen die Koordinationszahl drei am Stickstoff verwirklicht ist ⁸⁾.

Zum spektroskopischen Vergleich, vor allem der charakteristischen Frequenzen der CH_3 -Hg-Gruppe, sowie im Zusammenhang mit unseren vorausgegangenen Arbeiten über Substitutionsprodukte aus Säureamiden und Quecksilber(II)-salzen, die zu den Typen $(\text{CH}_3\text{CO NH})_2\text{Hg}$ und $(\text{HCONH})_2\text{Hg}$ führten ⁹⁾, erschien es von Interesse, eine einfache Substitutionsverbindung aus Säureamid und Methylquecksilberkation zu synthetisieren, an der der Stickstoff formal ungeladen ist. Durch Substitution mit dem chemisch inerten Organylquecksilberrest wird gleichzeitig die Bildung von Koordinationspolymeren vermieden.

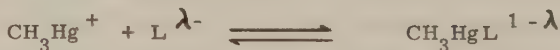
I. 2. Betrachtungen zur Darstellung eines Methylmercurioacetamides

Es wurde angestrebt, den gewünschten Körper durch eine Substitutionsreaktion aus Methylquecksilberchlorid und Acetamid zu synthetisieren. Das Abspaltungsprodukt, der Chlorwasserstoff, sollte in einfacher Weise durch eine Hilfsbase aufgefangen werden. Sämtliche Versuche auf dieser Ebene schlugen jedoch fehl und führten stets zu den Ausgangsprodukten. Selbst bei Verwendung des im Vergleich zum freien Acetamid wesentlich reaktiveren Bis-trimethylsilylacetamides ^{10, 11)}, fand keine Reaktion zum gewünschten Produkt statt.

Geht man jedoch von dem von PEARSON entwickelten Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB - THEORIE) aus ¹²⁾, bietet sich ein einfacher Syntheseweg über die Silylverbindung an.

Folgende Betrachtungen sind hierbei relevant:

Das CH_3Hg^+ - Kation ist eine weiche Säure (geschätzter KLOPMAN-Parameter - 3,7 eV). Dieser Wert wurde aus Angaben bei AHRLAND ¹³⁾ von BREITINGER ³⁶⁾ interpoliert. Die Kombination dieses Ions mit einer möglichst harten Base sollte zu einer relativ "instabilen", d. h. in unserem Sinne reaktionsfreudigen Substanz zur Methylquecksilberübertragung, führen. Da das CH_3HgCl nach unseren Versuchen diese Bedingungen noch nicht erfüllte, schien die Substanz der Wahl das Methylquecksilberfluorid zu sein. Bestätigt wird diese Annahme durch Messung der Gleichgewichtskonstante für die Reaktion:



in wäßriger Lösung, die zu folgender Reihe führt ¹⁴⁾ :

	CH_3HgF	CH_3HgCl	CH_3HgBr	CH_3HgJ
$\log \frac{[\text{CH}_3\text{HgL}]}{[\text{CH}_3\text{Hg}]^+ [\text{L}]^-}$	1,50	5,25	6,62	8,60

Tabelle 1 : Gleichgewichtskonstanten für die Bildung der Methylquecksilberhalogenide in wäßriger Lösung.

Weiter würde die Substitution der Trimethylsilylgruppierung mit Methylquecksilberfluorid zum Trimethylsilylfluorid führen, welches nach der PEARSON-THEORIE (in populärer Form: "hard and hard and soft and soft flock together") aus der harten Base Fluorid und der harten Säure Trimethylsilylion bevorzugt entstehen sollte. Ferner wirkt sich die Bildung von Trimethylsilylfluorid positiv auf die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichtes nach rechts aus, da das Trimethylsilylfluorid als Gas sofort aus dem Reaktionsmedium entweicht.

I. 3. Versuche zur Synthese von Methylquecksilberfluorid

Eine Synthesevorschrift für CH_3HgF existiert bereits in der Literatur ¹⁵⁾. Die Nacharbeitung dieser Angaben führte jedoch auf umständliche und zeitraubende Weise entweder zu stark verunreinigten Präparaten oder hatte überhaupt keinen Erfolg. Die Autoren gaben allerdings für ihre Präparate auch nur spärliche Substanzcharakteristika und keinerlei Analysendaten an. Weitere Versuche zur Darstellung von CH_3HgF durch doppelte Umsetzung von Methylquecksilberbromid mit Silber(I)-fluorid oder Diquecksilber(I)-difluorid mit und ohne Lösungsmittel blieben erfolglos ¹⁶⁾. Auch Umsetzungen von Dimethylquecksilber mit 40 % HF in Platingeräten schlugen fehl.

I. 4. Synthese von Methylquecksilberfluorid ¹⁸⁾

Eine einfache Methode zur Darstellung von CH_3HgF bot sich durch die Reaktion von Dimethylquecksilber mit Diquecksilber (I)-difluorid. Die Umsetzung äquimolarer Mengen der Reaktanden läuft nach der Gleichung:



unter Schwarzfärbung ab.

Da Quecksilber schon bei Raumtemperatur einen merklichen Dampfdruck aufweist, kann es im Vakuum aus dem Substanzgemisch abgezogen werden. Die Reinigung des Methylquecksilberfluorids erfolgt durch Sublimation bei $80-90^\circ\text{C}/0,1 \text{ Torr}$.

Die Substanz ist aufgrund ihres relativ hohen ionischen Charakters, wahrscheinlich unter Solvatbildung, sehr gut in Wasser und Alkohol löslich. Lösungsversuche in Nitromethan führten zur Zersetzung der Verbindung. In Benzol und Acetonitril ist Methylquecksilberfluorid unlöslich.

I. 4. 1. Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren von
Methylquecksilberfluorid

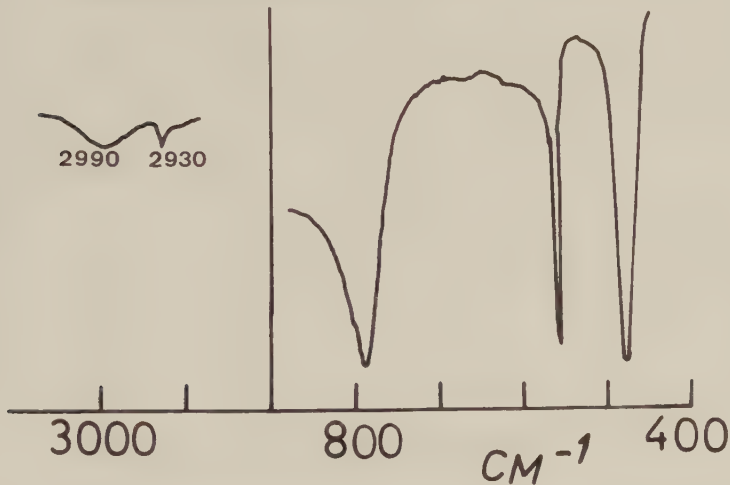


Abb. 1 : Infrarotspektrum von CH_3HgF als Preßling in AgBr

* PLASMALINIEN

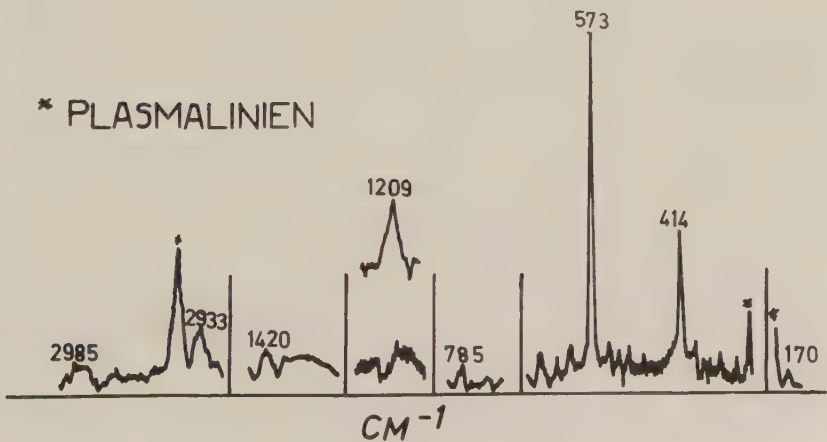


Abb. 2 : Festkörper-Ramanspektrum von CH_3HgF nach der Kapillarmethode

IR	cm ⁻¹	Raman	Zuordnung	
2990 w, br		2985 vw, br	ν_{as}	CH_3
2930 w, sp		2933 w	ν_s	CH_3
		1420 w, br	δ_{as}	CH_3
		1209 w, sp	δ_s	CH_3
790 vs, br		785 w, br	ρ	CH_3
561 s, sp		573 vs, sp	ν	Hg-C
482 vs, br		414 m, sp	ν	Hg-F
		170 w	δ	C-Hg-F

Tabelle 2 : Schwingungsspektren und Zuordnungsvorschläge für Methylquecksilberfluorid

Die vollständige Analyse der Schwingungsspektren eines kristallinen Körpers ist erst nach der Kenntnis der Raumgruppe der Verbindung möglich. Bei azentrischen Raumgruppen treten alle möglichen Schwingungen sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum auf. Man findet jedoch im IR- und Raman-Spektrum häufig konträre Intensitätsverhältnisse.

Eine zentrosymmetrische Elementarzelle zieht die Nicht-Koinzidenz der Schwingungsspektren nach sich. Eine vergleichende Betrachtung von Raman- und IR-Spektrum vor allem im niederfrequenten Bereich, läßt den Schluß zu, daß es sich beim Methylquecksilberfluorid auf jeden Fall um eine Verbindung handelt, deren Elementarzelle ein Inversionszentrum und eine gerade Anzahl von Molekülen enthalten muß, da aus gruppentheoretischen Gründen eine Anordnung des CH_3HgF -Moleküls in einem Inversionszentrum ausgeschlossen ist.

Das linienreiche Guinier-Diagramm konnte nicht indiziert werden. Versuche zur Züchtung von Einkristallen blieben erfolglos.

Vergleicht man die Spektren des CH_3HgF mit denen der Halogenanalogen, so findet man weitgehende Übereinstimmung^{20, 21, 35)}. Interessant ist jedoch das Verhalten der Hg-C -Valenzschwingung sowie der symmetrischen Methyl-Deformationsschwingung, die erfahrungsgemäß sehr empfindlich auf Elektronegativitätsunterschiede des Anions reagieren. Mit dem stark elektronegativen Fluorid-Anion sollte eine Verschiebung nach kurzwelligen Werten resultieren.

Folgende Tabelle bestätigt diese Erwartungen:

	CH_3HgF		CH_3HgCl		CH_3HgBr		CH_3HgJ	
	IR cm^{-1}	Ra cm^{-1}	IR cm^{-1}	Ra cm^{-1}	IR cm^{-1}	Ra cm^{-1}	IR cm^{-1}	Ra cm^{-1}
$\nu \text{ HgC}$	561	573	552	554	534	546	531	530
$\delta_s \text{ CH}_3$	nicht beobach- tet	1209	1201	1186	1192	1172	1180	1162

Tabelle 3 : Vergleich der Wellenzahlen für $\nu\text{-HgC}$ u. $\delta_s \text{CH}_3$
bei Methylquecksilberhalogeniden.

Eigenartigerweise wurden trotz sorgfältiger Messung in verschiedenen Preßmaterialien (AgBr , AgCl , KBr , TlBr) bzw. in Dispersionen mit Nujol die beiden Methyl-Deformationsschwingungen im Infrarotspektrum nicht beobachtet.

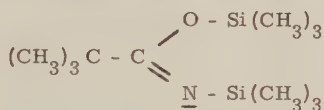
I. 5. Darstellung von N- Monomethylmercurioacetamid

Beim Zutropfen von Bis-trimethylsilylacetamid zu Methylquecksilberfluorid entsteht in exothermer Reaktion sofort ein Gas, das in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage einkondensiert wurde. Ein Gasspektrum zeigt alle Banden des Trimethylsilylfluorides²²⁾. Aus dem hinterbliebenen Fest-

tisch als flüchtiges Hexamethyldisiloxan abgespalten wird und Verbindung III entsteht. Ein Angriff des Methylquecksilberkations am Stickstoff erscheint aus drei Gründen plausibel:

1. Der Sauerstoff besitzt im Vergleich zum Stickstoff energetisch höhere p-Orbitale³⁷⁾, die in der Lage sind, mit dem Silicium

p π - d π Bindungsanteile zu bilden, was zu einer Verstärkung der O - Si - Bindung führt. Im Einklang damit steht die Lage der C - O - Si - Valenzschwingung²⁴⁾ beispielsweise in der gut vermessenen Verbindung²³⁾



mit 1140 cm^{-1} , in welcher der kurzwellige Grenzwert der normalerweise zwischen 1010 cm^{-1} und 1140 cm^{-1} auftretenden C - O - Si - Schwingung erreicht ist.

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffes steht also aus den oben erwähnten energetischen Gründen eher dem elektrophilen Methylquecksilberkation zur Verfügung, als die p π - d π Bindungsanteile ausbildenden Elektronen des Sauerstoffs.

2. Im Sinne der PEARSON - Säure-Basen-Theorie wird das weiche Methylquecksilber - Ion an der Stelle größter Polarisierbarkeit angreifen, die ohne Zweifel an der Stickstoff-Doppelbindung zu suchen ist.
3. Ein weiteres Kriterium für die Bindung des Methylquecksilberrestes über den Stickstoff bildet die Lage der Hg - C - bzw. der symmetrischen CH₃-Deformationsschwingung der Hg - CH₃ -Gruppe, die, wie schon im Falle des Methylquecksilberfluorides erwähnt wurde, empfindlich auf Elektronegativitätsunterschiede des zweiten Bindungspartners reagieren.

Aus den Wellenzahlen der nachstehend angeführten Verbindungen, die untereinander vergleichbar sind, ist ersichtlich, daß der geringer elektronega-

tive Stickstoff als Bindungspartner der Methylquecksilbergruppe zu niedrigeren Frequenzen im Vergleich zu Sauerstoffverbindungen führt:

Gruppierung	ν Hg - C in cm^{-1}	δ CH_3 in cm^{-1}
$\begin{array}{c} \\ - \text{N}^+ - \text{Hg} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$ 4)	552	1192
$\begin{array}{c} \\ \text{O}^+ - \text{Hg} - \text{CH}_3 \\ \end{array}$ 4)	563	1200
$ \text{N} (\text{HgCH}_3)_3$ 6)	540	1183
$ \bar{\text{O}} (\text{HgCH}_3)_2$ 3, 4)	549 , 561	1187 , 1205

Tabelle 4 : Vergleich von Wellenzahlenwerten bei Methylquecksilber-Substitutionsverbindungen

Bei einer - O - Hg - C - Bindung im N - Monomethylmercurioacetamid wären also für die Hg - C - Valenzschwingung und die symmetrische Methyl-Deformationsschwingung sicher höherfrequente Werte als die beobachteten 560 cm^{-1} und 1197 cm^{-1} zu erwarten (vgl. I. 5. 1).

Der Eintritt der zweiten Methylquecksilbergruppe, der nach den stöchiometrischen Verhältnissen bei der Darstellung angestrebt war, wird wahrscheinlich durch die, über das teilweise bereits hydratisierte CH_3HgF eingeschleppte Feuchtigkeit, und die dadurch erfolgende Hydrolyse an der Trimethylsilylgruppe verhindert.

I. 5. 1. Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren von
N-Methylmercurioacetamid

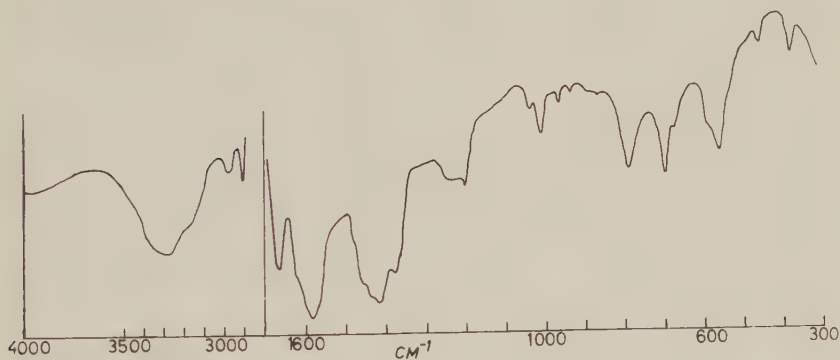


Abb. 3 : Infrarotspektrum von $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{Hg} - \text{CH}_3$ als KBr-
Preßling

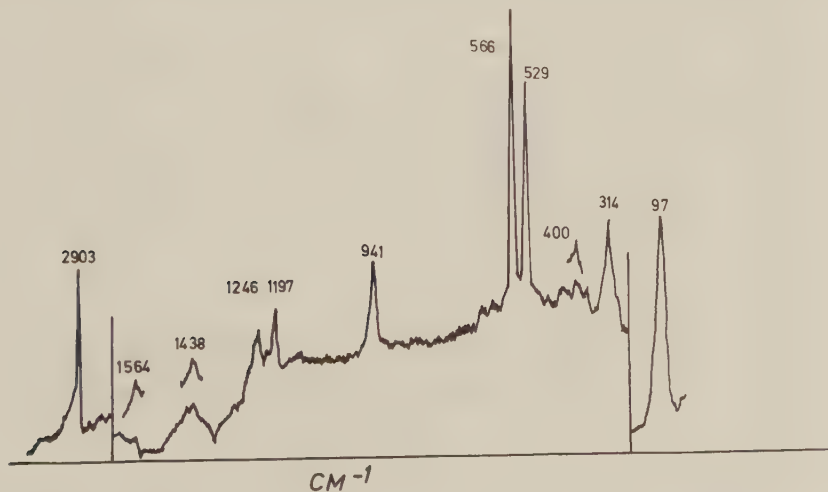


Abb. 4 : Festkörper-Ramanspektrum von $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - \text{Hg} - \text{CH}_3$
nach der Kapillarmethode

Eine zusammenfassende Übersicht über die Frequenzen und Zuordnungen der einzelnen Schwingungen gibt Tabelle 5.

Die den Methylquecksilberrest betreffenden Schwingungen sollen getrennt von den typischen Amidfrequenzen diskutiert werden, um den Vergleich mit dem Quecksilber (II)-bis-acetamid besonders deutlich herauszustellen. In letzterer Verbindung müssen ja naturgemäß diese Schwingungen fehlen.

Die beiden Banden bei 2990 cm^{-1} und 2918 cm^{-1} sind der asymmetrischen und symmetrischen CH_3 -Valenzschwingung der quecksilberständigen Methylgruppe zuzuordnen. Aufgrund des spektroskopischen Vergleichsmaterials von Methylquecksilberverbindungen, z. B. mit den Ionen $[\text{NH}_{4-n}(\text{HgCH}_3)_n]^+$ ⁴⁾ und $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ ⁵⁾, ist eine spezifische Bandenstruktur dieser Schwingungen zu erwarten, nämlich für die asymmetrische Schwingung eine relativ schwache und breite Bande und für die symmetrische Schwingung eine sehr scharfe und wesentlich intensivere Bande als bei Methylgruppen, die an Kohlenstoff gebunden sind, wie beispielsweise beim Quecksilber (II)-bis-acetamid. Abbildung 5 zeigt diesen Unterschied deutlich auf:

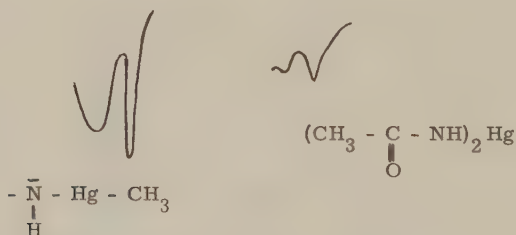


Abb. 5 : Bereich der C-H-Valenzschwingungen für Methylmercurioverbindungen und Quecksilber (II)-bis-acetamid

IR _{krist.} in cm ⁻¹	Raman _{krist.} in cm ⁻¹	Zuordnung
3300 s, br.		✓ NH
2990 w, br.		✓ _{as} CH ₃ -Hg
2918 w, sp.	2903 s	✓ _s CH ₃ -Hg
1670 } s	1564 vw	Amid I
1580 }		
1460 } s	1438 w	{ Amid II
1420 }		{ δ _{as} CH ₃ -C
		{ δ _{as} CH ₃ -Hg
1360 w, sh		{ δ _s CH ₃ -C
1250 m	1246 m	Amid III
1200 w, sp.	1197 m	δ _s CH ₃ -Hg
1040 } w sp.		g CH ₃ -C
1010 } m		
960 } w sp.	941 s	✓ C-C Gerüst
930 } vw		
860 vw		Amid IV ?
790 s		g CH ₃ -Hg
695 } s		Amid V
670 } sh		
	566 vs	✓ Hg-C
560 s, sh	529 vs	✓ Hg-N
450 w	400 } w	δ CN Hg
370 w	314 } m	
	97 s	δ NHgCH ₃

Tabelle 5 : Zuordnung der Wellenzahlen beim $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{O}) - \text{NH} - \text{HgCH}_3$

Die Werte für die $\nu_{as}CH_3$ und ν_sCH_3 im $[N(HgCH_3)_4]^+$ ⁴⁾ wurden ebenfalls bei 2990 cm^{-1} und 2918 cm^{-1} aufgefunden. Im Raman-Spektrum erscheint eine sehr starke Bande bei 2903 cm^{-1} , die der symmetrischen Valenzschwingung der quecksilberständigen Methylgruppe zuzuordnen ist. Im Trismethylquecksilberamin ⁶⁾ wird vergleichsweise die sehr starke Bande im Raman-Spektrum der kristallinen Substanz bei 2896 cm^{-1} der symmetrischen CH_3 -Valenzschwingung zugeschrieben.

Bei 1420 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} erscheinen die asymmetrische bzw. symmetrische Methyl-Deformationsschwingung der Methylquecksilbergruppe. Erstere ist jedoch lediglich durch die Struktur der starken Bande um 1400 cm^{-1} zu erkennen. Sie wird durch die Amid-II-Frequenz sowie die $\delta_{as}-CH_3$ der kohlenstoffständigen Methylgruppe überdeckt. Die δ_s-CH_3 der Methylquecksilbergruppe erscheint jedoch neben der Amid-III-Frequenz als scharfe Absorption. In diesem Bereich wird beim Quecksilber(II)-bisacetamid erwartungsgemäß keine Schwingung beobachtet. Die relativ kurzwellige Lage bei 1200 cm^{-1} läßt Rückschlüsse auf die elektronensaugende Wirkung der Amidgruppierung als zweitem Bindungspartner über das Quecksilber zu (vgl. CH_3HgF δ_s-CH_3 bei 1209 cm^{-1}). Im Ramaneffekt findet man eine mittelstarke Bande bei 1197 cm^{-1} . Wegen der geringeren Elektronegativität des Bindungspartners treten die entsprechenden Deformationsschwingungen im $N(HgCH_3)_3$ ⁶⁾ bei 1183 cm^{-1} (IR) und 1190 cm^{-1} (Ra) auf; bei kristallinem $[N(HgCH_3)_4]^+PF_6^-$ wird für δ_sCH_3-Hg $1180-1198\text{ cm}^{-1}$ (IR und Ra), bei gelöstem Material 1197 cm^{-1} (Ra) gefunden ⁴⁾.

Der relativ starken Bande bei 790 cm^{-1} entspricht die rocking CH_3 -Schwingung der Methylquecksilbergruppe. Die Vergleichswerte sind hier 785 cm^{-1} für $[N(HgCH_3)_4]^+$ ⁴⁾, 763 cm^{-1} für $N(HgCH_3)_3$ ⁶⁾ und 793 cm^{-1} für CH_3HgN_3 ²⁵⁾. Schließlich treten als letzte allein dem $HgCH_3$ -Rest zugehörige Schwingungen die Hg-C-Valenzschwingung bei 560 cm^{-1} im Infrarotspektrum und bei 566 cm^{-1} sehr stark im Ramaneffekt auf. Auch hier sei wieder auf die kurzwellige Lage dieser Banden hingewiesen,

die ihren Grund in der Elektronegativität der Amidgruppierung hat. Vergleichsweise findet man die Hg - C - Schwingungen im $N(HgCH_3)_3$ ⁶⁾ bei 529 cm^{-1} (IR) und 540 cm^{-1} (Ra) und im $[N(HgCH_3)_4]^+$ ⁴⁾ bei 552 cm^{-1} (IR) und 547 cm^{-1} (Ra).

Die Zuordnung der AMIDFREQUENZEN wird durch folgende Tatsachen außerordentlich erschwert: Es wäre zu stark vereinfacht, jede einzelne Bewegung eines Atompaares im CO - NH - System isoliert für sich zu betrachten. Der Doppelbindungscharakter und die Ladungsverteilung von CO- und CN- Gliedern ändern sich während der Schwingung und beeinflussen so die Frequenzen anderer Schwingungen der Gruppe, so daß auf jeden Fall Mischungen auftreten werden. Zudem sind, wie schon in der Arbeit über Quecksilber(II)-bis-acetamid und -formamid⁹⁾ gezeigt wurde, diese Absorptionen oft aufgespalten, was seinen Ursprung in der Lagesymmetrie bzw. der Koppelung der Schwingungen verschiedener Moleküle in der Elementarzelle, der Faktorgruppenaufspaltung, hat. Im Bezug auf die Nomenklatur und die genauen Anteile der jeweiligen Atomgruppierungen an den Schwingungen im Amidgerüst sei auf die Arbeiten von MIYAZAWA²⁶⁾, FRAZER und PRICE²⁷⁾ sowie DOSKOČILOVA und SCHNEIDER²⁸⁾ verwiesen. Die starke Absorption um 3300 cm^{-1} ist eindeutig der N-H Valenzschwingung zuzuschreiben. In verschiedenen Amiden, die am Stickstoff monosubstituiert sind, erscheint diese Bande zwischen 3300 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} . Die beiden Banden bei 1670 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} gehören zur Amid -I- Frequenz. Im Quecksilber(II)-bis-acetamid⁹⁾ finden sich diese Schwingungen bei 1660 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} und 1555 cm^{-1} . Die Position der Amid -I- Bande ist sehr empfindlich gegenüber Substitution am N-Atom. Einer elektropositiven Substitution am Stickstoff entspricht eine Verschiebung der Amid -I- Frequenz nach niedrigeren Wellenzahlen. Dieser Effekt wird auch bei anderen mercurierten Amiden²⁹⁾ gefunden und ist auf die Polarisierung der CO - Bindung durch die Mercurierung am Stickstoff zurückzuführen; Quecksilber fungiert als schwacher Elektronendonator. Auch die Amidban-

den-II und -III bei 1460 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} sind im Vergleich zu Substituenten R, die keinen elektropositiven Charakter haben, bathochrom verschoben. Im Quecksilber(II)-bis-acetamid absorbieren Amid-II und -III vergleichsweise bei 1450 cm^{-1} und 1230 cm^{-1} . Die Amid-V-Bande findet sich bei 695 cm^{-1} mit Schulter bei 670 cm^{-1} . Es handelt sich dabei um eine reine out-of-plane NH-Deformation.

Die Banden, die zur CH_3 -C-Gruppierung des Acetamides gehören, sind die symmetrische Deformationsschwingung CH_3 -C bei 1360 cm^{-1} , die rocking C- CH_3 bei 1040 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} und die ν_s C-C bei 960 cm^{-1} und 930 cm^{-1} . Für diese letztere Absorption tritt erwartungsgemäß eine starke Bande im Ramaneffekt auf bei 941 cm^{-1} . (Vgl. die Zuordnungen in ⁹⁾ und ²⁷⁾).

Der sehr schwachen, scharfen Bande bei 860 cm^{-1} ist eventuell die Amid-IV-Schwingung, entsprechend Anteilen von OCN bending und CH_3C stretching, zuzuordnen. Allerdings bleibt diese Möglichkeit mit Unsicherheit behaftet.

Das spektroskopische Vergleichsmaterial für Hg-N-Valenzschwingungen ist noch relativ beschränkt. Der starken Bande bei 529 cm^{-1} im Raman-effekt ist jedoch aufgrund der jetzigen Erfahrung die Hg-N-Valenzschwingung zuzuordnen. Im Quecksilber(II)-bis-acetamid ⁹⁾ tritt die ν_{as} -Hg-N bei 540 cm^{-1} und die ν_s -Hg-N bei 536 cm^{-1} auf.

Die Lage der Hg-N-Schwingung ist vom Hybridisierungsgrad am Stickstoff abhängig. Folgende Überlegungen sollen zur Klärung dieses Sachverhaltes dienen:

Wegen des vom Quecksilber wirkenden Elektronendruckes und des von der Amidgruppierung ausgehenden Elektronenzuges, erfolgt leicht die Delokalisierung des freien Elektronenpaares am Stickstoff. Damit überlagert sich dem σ -Gerüst des Amidsystems ein delokalisiertes Molekül-Orbital vom π -Typ.



Die Tendenz des Stickstoffatoms sp^2 -Hybridorbitale zu bilden, ist also aufgrund der Polaritätsverhältnisse in diesem MO einsichtig. Der höhere s-Anteil der Bindung im Vergleich zu pyramidalen sp^3 -Verbindungen führt aber konsequenterweise zu einer Verkürzung und Verstärkung der Bindung und damit zu einem höherfrequenten Hg - N - Wert. Wegen der komplizierten Elektronenkonfiguration am Azidion allerdings nur beschränkt vergleichbar sind die Cycloalkylquecksilberazide, z.B. $\text{C}_3\text{H}_5\text{HgN}_3$ ³⁰⁾, das die Hg - N - Frequenzen bei 371 cm^{-1} , 398 cm^{-1} (IR) und 367 cm^{-1} , 388 cm^{-1} (Ra) zeigt, sowie das CH_3HgN_3 ²⁵⁾ mit der Hg - N - Frequenz bei 392 cm^{-1} (IR).

Das pyramidale $\text{N}(\text{HgCH}_3)_3$ ⁶⁾ weist die Hg - N - Schwingungen bei 407 cm^{-1} und 465 cm^{-1} (Ra) auf. In dieser Verbindung ist wegen der fehlenden Delokalisierungsmöglichkeit für das freie Elektronenpaar am Stickstoff und wegen des im Vergleich zum Sauerstoff geringeren Energieunterschiedes für s und p Zustände noch die sp^3 -Konfiguration am Stickstoff relevant. Im Oxonium-Ion $[\text{O}(\text{HgCH}_3)_3]^+$ kann wegen des großen s - p - Abstandes am O-Atom nur eine sp^2 -Hybridisierung erfolgen, was zur planaren Struktur dieses Ions führt (vgl. ³⁾).

Der Abstand 2s - 2p beim freien Stickstoffatom beträgt ca. 120 kcal pro Mol, beim freien Sauerstoffatom ca. 330 kcal pro Mol ³⁷⁾.

Den relativ starken Banden im Raman-Spektrum bei 314 cm^{-1} und 97 cm^{-1} , sowie der schwächeren Linie bei 400 cm^{-1} , und der mittelstarken Absorption bei 370 cm^{-1} im IR-Spektrum, können nur Deformationsschwingungen der Art CNHg bzw. NHgCH₃ zugeordnet werden.

In der Verbindung $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Hg}$ sind die $\delta_s(\text{CCHg})$ im Lösungsraman-Spektrum bei 212 cm^{-1} die $\delta_{as}(\text{CCHg})$ bei 259 cm^{-1} und die gleichen Schwingungen im Infrarotspektrum bei 262 cm^{-1} und 267 cm^{-1} zu finden ³¹⁾. Demnach könnte die Bande bei 314 cm^{-1} im Ramaneffekt der

Deformationsschwingung C - N - Hg zugeordnet werden. Der hohe Wert wäre mit einer Mischung dieser Schwingung mit der planaren OCN - Deformation der Amid-Gruppierung in Einklang zu bringen.

Im R - Hg - R - Typ bleibt diese Deformation jedoch lokalisiert.

Die δ CHgC beim $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Hg}$ wurde im Ramanspektrum der Bande bei 85 cm^{-1} zugeordnet³¹⁾. Andere Autoren weisen die δ CHgC im $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ bei 161 cm^{-1} nach. Im N-Monomethylmercurioacetamid könnte demnach der Schwingung bei 97 cm^{-1} die δ N - Hg - C zugeordnet werden.

I. 5. 2. Thermisches Verhalten von N-Monomethylmercurioacetamid

Das Verhalten der Verbindung beim langsamen Aufheizen auf dem Heitzmikroskop gab Anlaß zu Untersuchungen mit Hilfe der Differential-Thermoanalyse (DTA). Bei ca. 90°C wird im Mikroskop die Abscheidung winziger Flüssigkeitströpfchen beobachtet. Anschließend bleibt die Verbindung bis zu ca. 160°C unverändert, um sich dann unter leichter gelblicher Verfärbung langsam zu einem Netzwerk kleinster Kristallteilchen umzulagern.

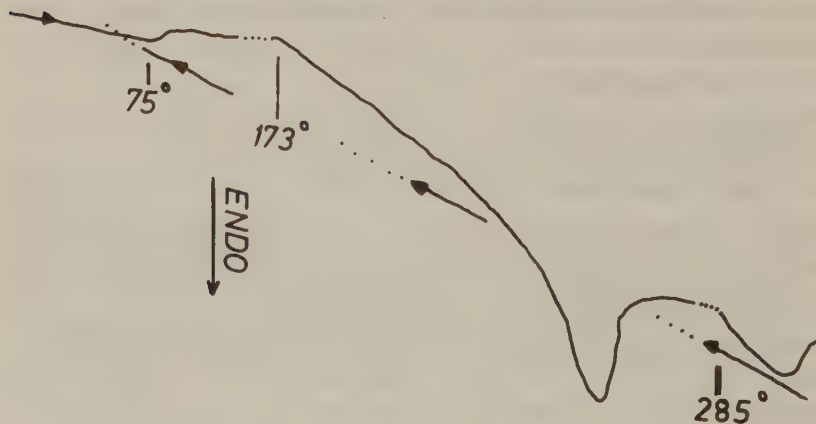
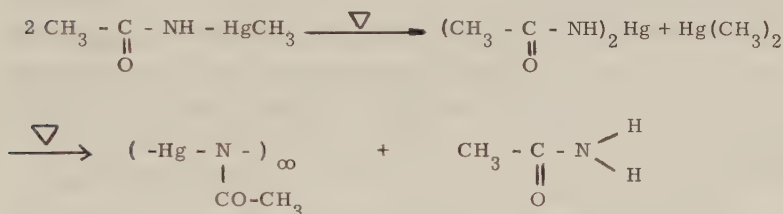


Abb. 6 : DTA - Messung von N-Mono-methylmercurioacetamid

Im DTA - Diagramm entspricht dem reproduzierbaren irreversiblen endothermen Abfall um 75°C die Abspaltung von Dimethylquecksilber, was nach Unterbrechung der Aufheizperiode und Extraktion der Substanz mit Äther im IR-Spektrum durch die asymmetrische C - Hg - C - Schwingung bei 546 cm⁻¹ und die rocking CH₃ - Schwingung bei 792 cm⁻¹ nachgewiesen werden konnte. Diese thermische Zersetzung läßt sich formal wie folgt fassen:



Das Verhalten beim Aufheizen über 100°C ist identisch mit dem des Quecksilber(II)-bis-acetamides, wobei Polymerisation unter Selbstmercurierung stattfindet ²⁹⁾.

Der starke, über einen großen Temperaturbereich verlaufende, endotherme Abfall ab 160°C deutet so auch auf eine Polymerisationsreaktion hin. Der endotherme Abfall bei ca. 170°C entspricht dem Schmelzpunkt des Quecksilber(II)-bis-acetamides, dem Abfall ab ca. 280°C ist bereits die Zersetzung unter Abscheidung von elementarem Quecksilber zuzuschreiben.

Vergleichbare Verhältnisse fanden COATES und LAUDER ³²⁾ in der Verbindung [CH₃HgPPh₃]Cl, die nach der Gleichung



reagierte. Nach verschiedenen Vergleichsuntersuchungen kamen die Autoren zum Schluß, daß diese Disproportionierung umso mehr begünstigt ist, je stärker die am Quecksilber gebundene organische Gruppe elektronenan-

ziehende Eigenschaften hat. Diese Verhältnisse sind bei der Amid-Gruppierung in verstärktem Maße gegeben, so daß die oben behandelten Zersetzungsreaktionen sinnvoll erscheinen.

I. 6. Toxikologische Betrachtung zu den Methylquecksilberverbindungen

Die Organylquecksilberverbindungen gehören zu den giftigsten Verbindungen der Chemie überhaupt ³³⁾. Es treten infolge von Kumulation hauptsächlich schwere Schädigungen des Zentralnervensystems und des Genmaterials auf. Hinzu kommt die äußerst leichte Resorption durch Atemwege und Haut, da die Methylquecksilberverbindungen einen hohen Dampfdruck besitzen und lipoidlöslich, im Falle des CH_3HgF auch sehr gut wasserlöslich, sind.

Aufgrund der genannten Umstände wurden beim Verfasser und weiteren Personen, die häufig Kontakt mit Methylquecksilberverbindungen hatten, Chromosomenuntersuchungen aus Leukozyten vorgenommen ⁴⁾. Diese Analysen ergaben für den Verfasser sowie eine weitere exponierte Person Spiralisierungseffekte bei über 30 % der untersuchten Chromosomen. Diese Verformungen sind typisch für Intoxikationen mit Organylquecksilber ³⁴⁾.

Zwei weitere ebenfalls exponierte Personen zeigten Chromosomenaberrationen im Toleranzbereich. Mit Methylquecksilberverbindungen sollte auf jeden Fall nur mit Schutzhandschuhen und in gut ziehenden Abzügen gearbeitet werden. Diese Untersuchungen waren Anlaß, die Arbeiten über Methylquecksilberverbindungen einzustellen. Der Schwerpunkt der Arbeit wurde auf anorganische Quecksilberkomplexe verlegt, deren spektroskopische Diskussion hauptsächlich neues Material für die Problematik der Quecksilber-Heteroatom-Schwingungen bringen soll.

+) Für diese Untersuchungen danke ich Frl. Dr. Schwanitz vom Institut für Humangenetik und Anthropologie der Universität Erlangen-Nürnberg.

II. Komplexe des Quecksilbers mit Sulfito-Liganden

II. 1. Betrachtungen über Sulfito-Komplexe

Komplexe von Übergangsmetallen mit Sulfito-Liganden waren in den letzten Jahren Gegenstand mehrerer Veröffentlichungen ³⁹⁻⁴⁴). Jedoch lediglich in den Arbeiten von BRODERSEN ³⁹⁾, NEWMAN und POWELL ⁴²⁾, sowie BULLOCK und TUCK ⁴⁴⁾ wurde ein Bissulfitomercurat(II)- erwähnt. Die beiden ersten Arbeiten geben etwa vergleichbare Infrarot-Daten für diese Verbindung an. Die letzte Arbeit bietet nur oberflächliche und teilweise fragwürdige spektroskopische Befunde. Alle Veröffentlichungen über Quecksilberkomplexe mit Sulfito-Liganden erfassen im IR-Spektrum den Wellenzahlbereich oberhalb 500 cm^{-1} . Raman-Befunde existieren nicht.

Wir fanden es wert, diese Komplexe IR-, FIR- und Raman-spektroskopisch als Festkörper und in Lösung zu untersuchen, um zuverlässige Vergleichswerte für Hg-S-Schwingungen in solchen einfachen Komplexen zu erhalten. Außerdem war es im Hinblick auf Untersuchungen an der sogenannten Amido-quecksilbersulfonsäure, die bisher als gemischter Komplex des Quecksilbers mit Ammin- und Sulfito-Liganden aufgefaßt wurde, wichtig, alle verfügbaren Meßwerte der einfachen Komplexe zu erhalten.

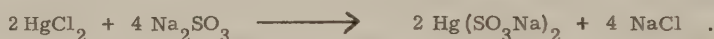
Für Diammin-quecksilber(II)-Komplexe existieren zuverlässige Messungen und Normalkoordinatenberechnungen ⁴⁶⁻⁴⁸⁾.

Es wird angestrebt, durch Betrachtung des gesamten Wellenzahlenbereiches beider Schwingungsspektren, Aussagen über die Molekülform des gemischten Ammin-Sulfito-Komplexes des Quecksilbers zu treffen. BRODERSEN ³⁹⁾ bezeichnete diesen Komplex, ausgehend von der Struktur der einfachen Amido-sulfonsäure als "inneres Salz".

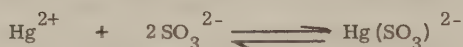
II. 1. 1. Darstellung der Bissulfitomercurate (II)

Die Darstellung dieses Komplexes wurde erstmalig zuverlässig von DIVERS 1886 angegeben ⁴⁹⁾.

Seine Beobachtungen, daß eine konzentrierte Natriumsulfit-Lösung festes HgCl_2 löst, um bei weiterer Zugabe einen Feststoff auszufällen, führte zur Formulierung:



Neue Gleichgewichtsmessungen ⁵⁰⁾ mit der Amalgamelektrode in Na_2SO_4 führten für den Bissulfito-Komplex zu einer Komplexkonstanten für die Reaktion:



mit dem Wert $\beta_2 = 22,85$, wobei $\beta_2 = \log k_1 \cdot k_2$, $\beta_1 = \log k_1$ wurde nicht bestimmt. Erfahrungsgemäß ist häufig $k_1 \approx k_2$, so daß $\beta_1 \approx \frac{1}{2} \beta_2$.

Vergleichsweise seien hier die Werte für die Reaktion



angegeben: $\beta_2 = 17,5$ $\log k_1 = 8,8$ $\log k_3 = 1,0$

$\beta_4 = 19,3$ $\log k_2 = 8,7$ $\log k_4 = 0,78$

Diese Messungen erfolgten an einer Glaselektrode in NH_4NO_3 ⁵⁰⁾.

Aus diesen Angaben ist ersichtlich, daß der Bissulfito-Komplex stabiler ist als der Diammin-quecksilber(II)-Komplex.

Der Bissulfito-Komplex ist auch thermisch relativ stabil (siehe DTA-Untersuchungen) und in wäßriger Lösung beständig. Ionen des Typs

$[\text{Hg}_2\text{O}(\text{XO}_3)_2]^{2-}$ werden nicht so leicht wie im entsprechenden Di-selenito-Komplex gebildet ⁶⁶⁾.

Das Dinatriumsalz kristallisiert mit zwei Molekülen Wasser, wie durch TGA - Untersuchungen nachgewiesen wurde. Um die Komplizierung der Spektren durch Kristallwasser zu vermeiden, wurde nach der Vorschrift von DIETZ⁵¹⁾ das wasserfreie Diammoniumsalz des Bissulfitomercurates (II) dargestellt.

Nach der Auflösung von HgO in frisch bereitetem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, kristallisiert die Verbindung wasserfrei aus. Falls jedoch der pH-Wert der Ammoniumsulfit-Lösung zu hoch liegt, was zu einer unvollständigen Auflösung des HgO führt, erhält man nach Abfiltration des nicht gelösten Quecksilberoxides eine wasserhaltige Verbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, die sich nach einiger Zeit unter Schwarzfärbung zersetzt.

Das wasserhaltige Ammoniumsalz des Bissulfitomercurates (II) gibt bei der Thermolyse das Kristallwasser vollständig ab, ohne daß der Komplex wie im Falle des Natriumsalzes dabei gleichzeitig zersetzt wird; das Abbau- produkt zeigt das gleiche IR-Spektrum, wie ein auf direktem Wege erhaltenes wasserfreies Produkt.

II. 1. 2. Bindungsverhältnisse in den Bissulfitomercuraten (II)

Sämtliche Autoren sind sich einig, daß in den Bissulfitomercuraten (II) eine Koordination des Sulfites über den Schwefel vorliegt, ohne jedoch Schwingungen der Hg-S-Bindung beobachtet zu haben^{39, 42, 44)}. Im Falle einer Bindung über Sauerstoff würde die lokale C_{3v} -Symmetrie des Sulfites zu C_s erniedrigt. Bei einer Bindung über Schwefel würde die ursprüngliche Symmetrie erhalten bleiben. Eine Symmetrierniedrigung führt jedoch zu einer weitgehenden Aufspaltung der Banden bzw. zu einer Verschiebung der Valenzschwingungen S-O zu niedrigeren Wellenzahlen.

Letztere Tatsache erklären COTTON und FRANCIS⁵²⁾ auch mit der Veränderung der $p \rightarrow d-\pi$ - Bindung zwischen Sauerstoff und Schwefel:

Es ist erwiesen, daß die S-O - Bindung Doppelbindungscharakter aufweist,

der aus einer Überlagerung der σ -S-O-Bindung mit $p \rightarrow d-\pi$ -Anteilen resultiert.

Falls nun durch Bindung des Sauerstoffs an ein positives Atom Elektronen abgezogen werden, tritt Schwächung und Erniedrigung der S-O-Valenzfrequenz auf. Wenn umgekehrt der Schwefel Bindungspartner eines positiven Atoms ist, wird die $p \rightarrow d-\pi$ -Bindung verstärkt und ein Ansteigen der S-O-Valenzfrequenzen beobachtbar sein.

II. 1. 3. Röntgenographische Untersuchungen am $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$

Die endgültige Festlegung der Symmetrieverhältnisse im Kristallverband und die damit verbundene Diskussion der Schwingungsspektren auf der Basis eines durch Inversionszentrum bedingten Alternativverbotes ist nur nach Kenntnis der Raumgruppe möglich. Aus diesem Grunde wurde das wasserfreie Diammoniumsalz des Bis-sulfitomercurates (II), welches bei langsamem Auskristallisieren teilweise in Form von Einkristallen anfiel, röntgenographisch untersucht.

Bei Drehung um die Achse a_0 ergaben sich aus der Drehkristallaufnahme folgende Schichtlinienabstände:

1. Schichtlinie:	14,8 mm
2. Schichtlinie:	32,6 mm
3. Schichtlinie:	64,0 mm

Die Berechnung der Translationsperiode erfolgt über die Gleichung

$$\operatorname{tg} \mu = \frac{2e}{2r} \quad \sin \mu = \frac{n \cdot \lambda}{a_0}$$

$2e$ = Schichtlinienabstand in mm

r = Kameraradius in mm

n = Nummer der Schichtlinie

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung in Å

μ = Schichtlinienwinkel

n	2e	tg μ	sin μ	a
1	14,8	0,2588	0,25060	6,15
2	32,6	0,5689	0,49450	6,23
3	64,0	1,1169	0,74500	6,20

Tabelle 6 : Schichtlinienabstände und Berechnung der Translationsperiode

Als Mittelwert erhält man $6,19 \text{ \AA}$.

Die Auswertung der Weissenberg-Aufnahmen der einzelnen Schichtlinien nach der graphischen Methode von BUEGER⁷⁴⁾ ließ die Einordnung der Verbindung in die orthorhombische Kristallklasse zu.

Weiterhin ergab sich aus Weissenberg- und Precession-Aufnahmen folgende Ebenenstatistik der Reflexe:

hko	keine Bedingungen	hoo : h = 2n
okl		
hol		
hko		
		oko : k = 2n
		ool : l = 2n

Die beobachteten Auslöschungsbedingungen führen zur azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$, in der nur eine einzige Punktlage vorkommt, nämlich die allgemeine, vierzählige Punktlage 4(a) mit den Parametern xyz und den Koordinaten:

$$x, y, z ; \quad \frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z ; \quad \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z} ; \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$$

Aus 20 indizierten Meßwerten der Guinieraufnahme erhielt man über eine Ausgleichsrechnung^{+))} die Gitterkonstanten:

+) Frl. D e g n e r danke ich herzlich für die Überlassung des Programmes.

a	=	6,169	+	0,007	$\overset{\circ}{\text{Å}}$
b	=	9,618	+	0,014	$\overset{\circ}{\text{Å}}$
c	=	13,996	+	0,024	$\overset{\circ}{\text{Å}}$

Im folgenden werden die indizierten Meßwerte angegeben:

Nr.	Int.	$\sin^2 \vartheta_{\text{gem}} \cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_{\text{ber.}} \cdot 10^3$	Indizierung
1	sst	9,90	9,43	011
2	sst	18,47	18,49	012
3	m	25,30	25,06	111
4	st	26,94	27,72	102
5	sst	34,72	34,12	112
6	ss	40,68	41,26	120
7	s	42,36	42,82	103
8	m	43,75	44,28	121
9	st	45,38	48,34	004
10	st	50,40	49,23	113
11	st	54,87	54,75	014
12	m	61,05	60,69	031
13	st	62,14	62,44	200
14	m	63,69	63,97	104
15	sst	70,90	70,38	114
16	m	73,18	73,38	130
17	st	79,10	76,32	131
18	s	80,55	81,02	212
19	s	85,55	85,38	132
20	st	88,46	88,15	220

Tabelle 7 : Indizierte Meßwerte aus der Guinieraufnahme

Mit den Gitterkonstanten konnte die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle berechnet werden:

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_1}{M}$$

ρ	=	Dichte der Substanz
V	=	Zellvolumen
N_1	=	Loschmidt'sche Zahl
M	=	Formelgewicht der Substanz

Für das Zellvolumen erhält man $V = a \cdot b \cdot c = 830,63 \text{ Å}^3 + 7,34 \text{ Å}^3$

Das Formelgewicht beträgt $396,82 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, die pyknometrisch bestimmte Dichte $3,34 \text{ g/cm}^3$.

Es ergibt sich also:

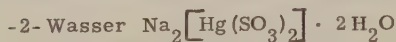
$$Z = \frac{3,34 \cdot 830,63 \cdot 10^{-24} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}}{396,82} = 4,20$$

Mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle liefert eine Rückrechnung für den Wert der Röntgengichte $\rho_{\text{Rö}} = 3,16 \text{ g/cm}^3$.

Die Raumgruppe $P2_12_12_1$ besitzt keine spezielle Punktlage mit höherer Symmetrie als C_1 . Wir können also auch nur die Site-Symmetrie C_1 erwarten. Die Punktsymmetrie am Quecksilber ist im wasserfreien Ammoniumsalz des Bissulfitomercurates(II) ebenfalls nur C_1 . Danach sollte Koinzidenz von Infrarot- und Raman-Spektrum erwartet werden.

Für eine Betrachtung der Festkörperspektren nach der Faktorgruppenmethode bestehen keine besonders günstigen Verhältnisse; die Zahl der Faktorgruppenschwingungen errechnet sich mit 76 Atomen in der Bravais-Zelle nach Abzug der akustischen Zweige zu 225.

II. 1. 4. Thermisches Verhalten des Dinatrium-bissulfitomercurates



Bereits 1886 beschreibt DIVERS das Verhalten des Bis-sulfitomercurates (II) beim Erhitzen: "Bei gelindem, trockenem Erhitzen entwickelt die Verbindung viel SO_2 sowie das gebundene Wasser, zur gleichen Zeit tritt eine Graufärbung ein."

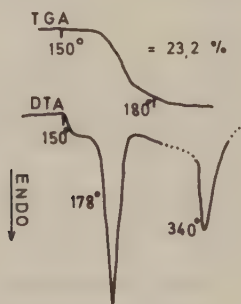
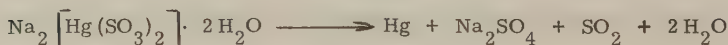


Abb. 7 : DTA- und TGA - Diagramm von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Eine Differentialthermoanalyse der Probe zeigt einen starken endothermen, irreversiblen Abfall bei ca. 180°C mit Schulter bei 150°C . Diese peaks entsprechen offensichtlich der Abgabe von H_2O und SO_2 . Die Strukturierung der peaks ließ schon vermuten, daß die Verbindung nicht ohne Zersetzung wasserfrei zu erhalten ist. Ein Abbruch der DTA-Aufheizrate bei 150°C führte dann auch nicht zur wasserfreien Verbindung, sondern stets nur zu grau gefärbten Zersetzungsprodukten. Beim Aufheizen reagiert das Dinatrium-bissulfitomercurat demnach nach folgender Gleichung:



Zum Beweis dieser Zerfallsreaktion dienen folgende Befunde:

1. Das Infrarotspektrum des grau gefärbten Zersetzungsproduktes konnte dem Natriumsulfat zugeordnet werden,

$$(\nu_3 = 1106 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_1 = 983 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu_4 = 622 \text{ cm}^{-1})$$

2. Eine thermogravimetrische Bestimmung mit 16,4 mg Substanz führte ab ca. 150°C zu einem Masseverlust von 3,80 mg = 23,2 %.

Der Abgabe von 2 H₂O und SO₂ entspricht ein Wert von 22,6 %.

3. Der irreversible endotherme Abfall bei 340°C entspricht der beginnenden Verdampfung von Quecksilber.

II. 1. 5. Diskussion der Schwingungsspektren

II. 1. 5. 1. Die Schwingungsspektren für das Diammonium-bissulfito-mercurat(II) (NH₄)₂ [Hg(SO₃)₂]

Die Frequenzlagen und Zuordnungsvorschläge für die Verbindungen (NH₄)₂ [Hg(SO₃)₂] und Na₂[Hg(SO₃)₂] · 2 H₂O sind in den Tabellen 9 und 11 zusammengefaßt. Eine eingehende Diskussion erfolgt nur für das wasserfreie Ammoniumsalz.

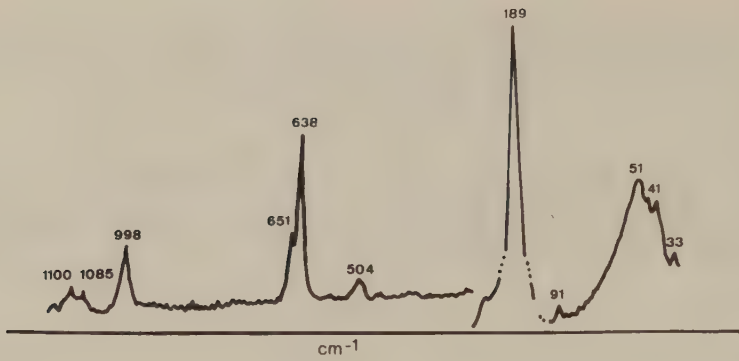


Abb. 8 : Festkörper-Raman-Spektrum des Diammonium-bissulfitomercurates (II) in der Kapillartechnik

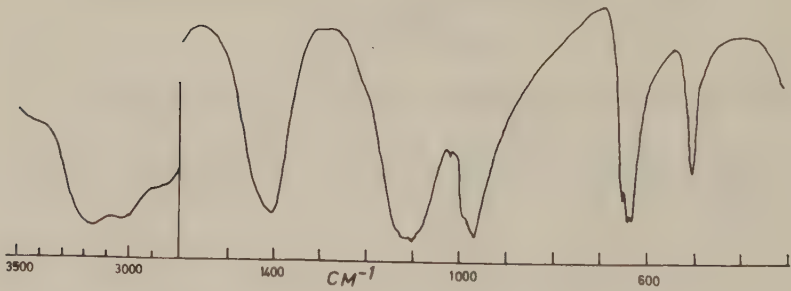


Abb. 9 : Infrarotspektrum des Diammonium-bissulfitomercurates (II) als KBr-Preßling

Anfangs sei kurz ein Überblick über die Schwingungen, das NH_4^+ - Kation betreffend, gegeben. Zum Vergleich dienen die Frequenzen des Ammoniumchlorides ⁵³⁾ :

ν_1	=	ν_s	=	3042 cm^{-1}
ν_2	=	δ_s	=	1711 cm^{-1}
ν_3	=	ν_{as}	=	3043, 3135 cm^{-1}
ν_4	=	δ_{as}	=	1403 cm^{-1}

Tabelle 8 : Frequenzen des Ammoniumchlorides
nach SIEBERT ⁵³⁾

In unserem Falle ist bei allgemeiner Punktlage eine vollständige Aufhebung der Entartung von ν_3 und eine Aktivierung von ν_1 , sowie eine Vervierfachung aller Frequenzen durch Korrelations- oder Faktorgruppeneffekte zu erwarten. Außerdem sind sämtliche Kombinationsschwingungen erlaubt. Aus diesem Grunde wird auf eine spezielle Zuordnung der Schultern in der starken, breiten Absorption um 3000 cm^{-1} und den Strukturen bis zu 1400 cm^{-1} verzichtet. Die starke Bande bei ca. 1400 cm^{-1} im Komplex ist mit Sicherheit der ν_4 , der asymmetrischen Deformationsschwingung, des Ammoniums zuzuschreiben.

IR _{krist.} in cm ⁻¹	Ra _{krist.} in cm ⁻¹	Zuordnung
3150 s, br. - 1600 br.		ν_1 und ν_3 NH_4^+ sowie Ober- und Kombi- nationsschwingungen von NH_4^+
1405 vs		ν_4 NH_4^+
1125 } sh 1104 } vs, br. 1085 } sh	1100 } w 1085 }	ν_{as} SO_3 und $\delta_s + \delta_{\text{as}}$ SO_3
1021 vw		$2 \delta_{\text{as}}$ SO_3
989 } sh 969 } s	998 s	ν_s SO_3
652 } sh 642 } 638 } s	651 } sh 638 } vs	δ_s SO_3
504 s	504 w	δ_{as} SO_3
	189 vs	ν_s S-Hg-S
	91 w	τ SO_3
49 m (FIR)	51 m	δ S-Hg-S
	41 } 33 } w	Gitterschwingungen

Tabelle 9 : Zuordnung der Wellenzahlen bei $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$

Erwartungsgemäß sind die Sulfiterschwingungen gegenüber dem freien Sulfit aus den schon erwähnten Gründen erheblich hypsochrom verschoben. Zum Vergleich seien nochmals die Zuordnungen für das freie Sulfit angegeben:

ν_s	SO_3	=	967 cm^{-1}
ν_{as}	SO_3	=	933 cm^{-1}
δ_s	SO_3	=	620 cm^{-1}
δ_{as}	SO_3	=	469 cm^{-1}

Tabelle 10 : Frequenzen des freien Sulfites nach SIEBERT ⁵³⁾

Der starken Absorption mit schwacher Aufspaltung im IR bei 1125 cm^{-1} sh, 1104 cm^{-1} und 1085 cm^{-1} sh, und den schwachen Banden im Ra-Effekt bei 1100 cm^{-1} und 1085 cm^{-1} entspricht die asymmetrische Valenzschwingung SO_3 , die gegenüber dem freien Sulfit um 170 cm^{-1} hypsochrom verschoben ist. Die scharfe, schwache Bande bei 1021 cm^{-1} , die auch von NEWMAN ⁴²⁾ beobachtet wurde, ist auf eine Oberschwingung $2\delta_{as}-\text{SO}_3$ zurückzuführen. Nach den Auswahlregeln sind bei lokaler C_{3v} -Symmetrie am Sulfit alle Obertöne und Kombinationsschwingungen erlaubt. Die starken Absorptionen bei 969 cm^{-1} mit Schulter bei 989 cm^{-1} im Infrarot und die Ramanlinie bei 998 cm^{-1} sind der symmetrischen SO_3 -Valenzschwingung zugehörig. Interessant ist die Lage dieser Schwingung im IR-Spektrum. Sie zeigt dort kaum eine Erhöhung gegenüber dem freien Sulfit und differiert um fast 30 Wellenzahlen gegenüber dem Ramanwert.

Aufgrund der eindeutig azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ sollte, wie erwähnt, eine Koinzidenz von Raman- und IR-Spektrum erwartet werden. Diese Übereinstimmung trifft auch, außer dieser Ausnahme, weitgehend zu. Wegen der schwachen Koppelung von Schwingungen über das Quecksilber hinweg, kann damit gerechnet werden, daß Schwingungen der SO_3 -Gruppierung gleicher Symmetrie aber unterschiedlicher Phase nur geringe Frequenzunterschiede zeigen werden. Infolgedessen sollten sogar bei Vorliegen

eines Inversionszentrums und damit eines Alternativverbotes, im Infrarot-spektrum und Raman-Spektrum weitgehend ähnliche Frequenzen gefunden werden.

Aufgrund einer D_3 -Symmetrie für das aus dem Gitterverband herausgegriffene Anion (wie an späterer Stelle ausgeführt wird), kann die Abweichung der symmetrischen Valenzschwingung aus gruppentheoretischen Gründen verstanden werden.

Im wasserhaltigen Diammonium-bissulfitomercurat liegt die $\nu_s\text{-SO}_3$ im Infrarotspektrum bei 995 cm^{-1} .

Den im Raman- und IR-Spektrum weitgehend übereinstimmenden Frequenzen bei 652 cm^{-1} , 642 cm^{-1} , 638 cm^{-1} (IR) und 651 cm^{-1} , 638 cm^{-1} (Ra) entspricht die symmetrische Deformationsschwingung $\delta_s\text{SO}_3$, die im Raman-spektrum erwartungsgemäß sehr intensiv ist. Die Werte bei 504 cm^{-1} (IR) und 504 cm^{-1} (Ra), letztere sehr schwach, gehören zur asymmetrischen Deformation des Sulfit-Liganden.

Die intensivste Linie im Ramanspektrum bei 189 cm^{-1} kann mit hoher Sicherheit der $\nu_s\text{S-Hg-S}$ zugeordnet werden, obwohl hier jegliches unmittelbar geeignete Vergleichsmaterial in der Literatur fehlt. Als mit Einschränkung brauchbare Vergleichswerte sind $\nu\text{Hg-S}$ -Frequenzen für $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ bekannt. SABATINI⁵⁴⁾ und FORSTER⁵⁵⁾ erhalten für derartige Schwingungen Werte bei 210 cm^{-1} ($\text{K}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$) sowie bei 213 cm^{-1} , 216 cm^{-1} , 219 cm^{-1} und 217 cm^{-1} (bei Komplexen $\text{MHg}(\text{SCN})_4$ mit $\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Zn}$).

Im IR-Spektrum, das befriedigend nur bis 200 cm^{-1} vermessen werden konnte, macht sich diese Absorption mit einem Abfall ab ca. 250 cm^{-1} bemerkbar.

Noch weniger Material existiert für S-Metall-S - Deformationsschwingungen. Als Anhaltspunkt mag der Wert 42 cm^{-1} für eine "Kettendeformation" im HgS dienen⁸⁵⁾. Für Komplexe $\text{M}(\text{tu})_4\text{X}_2$ (tu = Thioharnstoff) mit $\text{M} = \text{Ni, Fe, Co, Mn}$ werden $\delta\text{-S-M-S-}$ Werte zwischen 83 cm^{-1} und 112 cm^{-1} angegeben^{56, 57)}. Mit dem schweren Quecksilber als Zentralatom er-

scheint eine Verschiebung nach noch tieferen Werten verständlich. Im Hinblick auf die Werte der von uns präparierten Vergleichssubstanzen ordnen wir nun im $(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$ den Frequenzen bei 49 cm^{-1} (FIR) und 51 cm^{-1} mit Struktur (Ra) die S-Hg-S - Deformationsschwingung zu. Die schwachen Linien bei 41 cm^{-1} und 33 cm^{-1} (Ra) sind wohl Gitterschwingungen. Ebenfalls im Vergleich mit anderen Sulfito-Komplexen wird der schwachen Linie bei 91 cm^{-1} (Ra) eine SO_3 -Torsionsschwingung zugeordnet (siehe vergleichende Betrachtungen bei der "Amidoquecksilbersulfonsäure").

Freie Rotation der SO_3 -Liganden im Festkörper halten wir im Gegensatz zu anderen Autoren ⁴⁵⁾ für ausgeschlossen.

II. 1. 5. 2. Die Schwingungsspektren für das Dinatrium-bissulfito-mercurat (II) -2- Wasser $\text{Na}_2 [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Eine signifikante Änderung der Spektren ist aufgrund der hier beobachtbaren H_2O - Schwingungen zu erwarten. Weiter ist durch die Löslichkeit des Komplexes in Wasser ohne Zersetzung die Möglichkeit zu Aufnahmen von Raman-Spektren von Lösungen gegeben, die besonders informativ sind, da sämtliche Aufspaltungen, die von Kristalleffekten herrühren, nicht beobachtet werden, und Polarisationsverhältnisse gemessen werden können.

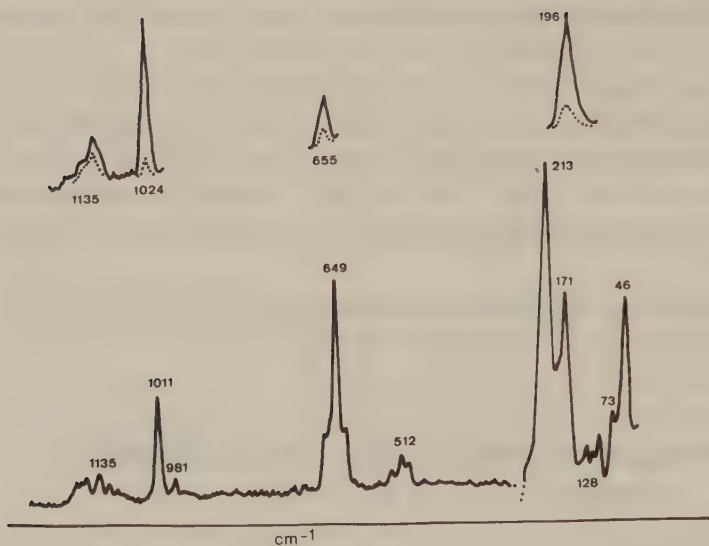


Abb. 10 : Raman-Spektren von Dinatrium-bissulfitomercurat(II)-2- Wasser

von oben:

durchgezogene Linie = Lösung in H_2O

unterbrochene Linie = Polarisationsverhältnisse

durchgezogene Linie = Festkörper mit Kapillartechnik

IR _{krist.} in cm ⁻¹	Ra _{krist.} in cm ⁻¹	Ra _{Lsg.} in cm ⁻¹	Zuordnung
~ 3650 } sh 3466 } s	~ 3570 } vvw 3465 } vw		ν OH
1650 s			δ HOH
1149 } sh 1139 } sh vs 1117 }	~ 1190 } 1175 } 1159 } w-m 1135 } 1112 } 1092 }	1135 w, dp	ν _{as} SO ₃
1024 vw, sp			2 δ _{as} SO ₃
975 s	1011 } s 981 } w	1024 s, p	ν _s SO ₃
670 sh			γ H ₂ O
645 s	658 } vw 649 } s 642 } vw	655 m, p	δ _s SO ₃
~ 570 sh			ω H ₂ O
524 } sp 494 } m	528 } 512 } w 503 }	515 vw -	δ _{as} SO ₃
386 w	~ 420 vw		γ SO ₃
215 s	213 } vs 171 } s	196 vs, p	ν S-Hg-S
	128 } w 119 } w 104 } w		Gitterschwingungen
	73 m		τ SO ₃
	46 s		δ S-Hg-S

Tabelle 11 : Zuordnung der Wellenzahlen bei Na₂[Hg(SO₃)₂] · 2H₂O

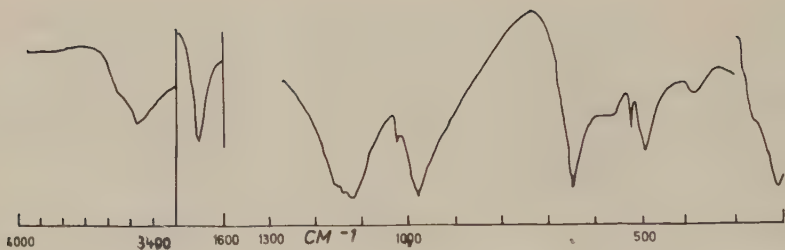


Abb. 11 : Infrarotspektrum von Dinatrium-bissulfitomercurat(II)
-2- Wasser als KBr-Préßling

Das Lösungs-Raman-Spektrum ist erwartungsgemäß sehr bandenarm und zeigt nur die aufgrund der lokalen C_{3v} -Symmetrie des Sulfitions zu erwartenden 4 Fundamentalschwingungen ν_s , ν_{as} , δ_s , δ_{as} , sowie die ν_s - S-Hg-S. Die symmetrischen Schwingungen sind jeweils polarisiert.

Weiter ist auffällig, daß die SO_3 -Valenzschwingungen geringfügig höher liegen als im Ammoniumsalz. Dieser Effekt wird erklärbar, wenn man die Existenz von Wasserstoff-Brücken beachtet. H-Brücken am Sulfit-Sauerstoff führen zu einer Bindungsschwächung und einer bathochromen Verschiebung der S-O - Valenzfrequenz.

Die stärkeren H-Brücken sind aber in einem "Onium-Komplex" zu erwarten, d.h. in einem Komplex mit einem Ammonium-Kation werden die ν_{S-O} tiefer liegen, als in einem Komplex der Aquo-H-Brücken ausgebildet. Diese Erwartungen werden beim Vergleich des Diammonium-bissulfitomercurates mit dem Dinatrium-bissulfitomercurat -2- Wasser bestätigt.

Die dem Wasser zugehörigen Schwingungen sind die ν_{-OH} bei 3650 cm^{-1} , 3466 cm^{-1} (IR) und sehr schwach bei 3570 cm^{-1} und 3465 cm^{-1} (Ra).

Die δ_{-HOH} erscheint stark bei 1650 cm^{-1} im Infrarotspektrum. Zwischen 500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} werden erfahrungsgemäß die "Librationsschwingungen" des Wassers beobachtet. Im Bissulfitomercurat(II) finden sich diese schwachen Banden bei 670 cm^{-1} , sh = $\delta\text{ H}_2\text{O}$ und 570 cm^{-1} .

$\nu_w = \omega\text{ H}_2\text{O}$.

Die Banden, die bei 386 cm^{-1} im IR-Spektrum und bei 420 cm^{-1} im Raman-Spektrum aufgefunden werden, sind der rocking-Sulfit-Schwingung zugehörig. SIEBERT findet diese Frequenz in der Amidosulfonsäure bei 379 cm^{-1} (IR) ⁵⁸⁾.

Die Schwingung bei 215 cm^{-1} im IR-Spektrum und die beiden starken Banden bei 213 cm^{-1} und 171 cm^{-1} im Raman-Spektrum sind unzweifelhaft der S-Hg-S - Valenzfrequenz zuzuordnen. Die Aufspaltung im Raman-Effekt des Festkörpers kann durch Schwingungskoppelung (Korrelationsfeldeffekt) oder durch Vorliegen kristallographisch nicht-äquivalenter Ionen in der Elementarzelle (noch unbekannter Symmetrie) bedingt sein.

Im Lösungs-Ramaneffekt tritt nur eine sehr starke, polarisierte Bande bei 196 cm^{-1} auf, was fast genau dem Mittelwert der beiden Festkörperbanden entspricht.

Wir finden im Raman-Effekt bei 73 cm^{-1} die $\tau\text{ SO}_3$ und bei 46 cm^{-1} mit starker Intensität die $\delta\text{ S-Hg-S}$.

Die starke Aufspaltung im Raman-Effekt des Festkörpers spricht für starke Schwingungskoppelung, bedingt durch nahe Nachbarschaft der schwingenden Ionen. Bei der asymmetrischen Valenzschwingung des SO_3 deutet die 6-fache Aufspaltung im Raman-Effekt auf unterschiedliche Verhältnisse für jedes Sauerstoffatom der $\text{O}_3\text{S-Hg-SO}_3$ - Gruppe.

II. 2. Der gemischte Ammin-sulfito-Komplex des Quecksilbers

Erstmalig fanden RUFF und KRÖHNERT ⁵⁹⁾ 1920 bei ihren Arbeiten über "Komplexe Verbindungen des Quecksilbers mit Ammoniak und schwefliger Säure" einen gemischten Komplex " HgSO_3NH_3 ", den sie als Quecksilber-Ammoniaksulfit bezeichneten.

Das Resümee ihrer Arbeiten lautet dahingehend, daß "in saurer Lösung der mit Sauerstoff negativ belastete Schwefel (SO_3)²⁻ und in ammoniakalischer Lösung der mit Wasserstoff positiv belastete Stickstoff (NH_3) die stärker

komplexbildende Kraft besitzt, und daß in beschränkt ammoniakalischer Lösung gemischte Komplexe entstehen werden." So erscheint ihre Darstellungsmethode, die auch hier angewendet wurde, sinnvoll, nämlich zu einer Lösung von HgCl_2 in Wasser konz. Ammoniak im Überschuß zu geben, um dann die dem Quecksilber äquivalente Menge SO_2 -Wasser zuzuführen, die den Niederschlag wieder löst. Aus der klaren Lösung kristallisiert der gemischte Komplex dann bei geringfügigem Einengen aus.

Eine Alternativauffassung für den Liganden-gemischten Komplex $^+\text{NH}_3\text{HgSO}_3^-$ bedeutet die Formulierung der Verbindung als homogenen kationischen und anionischen Komplex $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$. Die Komplexbildungskonstanten für die Reaktionen zu den homogenen Einzelkomplexen sollen als Argument für die letztere Formulierung dienen

Für $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ gilt $\beta_1 = \log k_1 = 8,8$ ($\approx 1/2 \beta_2$)

$$\log k_2 = 8,7 \quad (\approx 1/2 \beta_2)$$

und für $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$

gilt $\beta_2 = \log k_1 + \log k_2 = 22,85$

Wenn nun hier, wie beim Diammin-Komplex, $k_1 \approx k_2 = 11,4$, wird jedenfalls vollständige Substitution von NH_3 durch SO_3^{2-} stattfinden. Beim Molverhältnis $\text{Hg}^{2+} : \text{SO}_3^{2-} = 1 : 1$ wird also die Hälfte des Diammin-Komplexes weitgehend durch den Bis-sulfito-Komplex ersetzt.

II. 2. 1. Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren des Quecksilber-ammin-sulfito-Komplexes

BRODERSEN bezeichnete die "Amidoquecksilbersulfonsäure" nach spektroskopischem Vergleich von Verbindungen mit analoger Atomanordnung als "inneres Salz".

Als Vergleichssubstanzen dienten ihm $\text{CH}_3\text{-Hg-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-Hg-NH}_3^+$,

(als Chlorid, das in diesem Zusammenhang nicht analysiert und weiter charakterisiert wurde), $(\text{NH}_3\text{-Hg-NH}_3)^{2+}$ (als Chlorid) und $(\text{SO}_3\text{-Hg-SO}_3)^{2-}$ (als Natrium- und Kalium-Salz).

Aufgrund der gleichen Bandenlage von Ammin- und Sulfito-Schwingungen im Diammin-quecksilber(II) - Komplex, Bissulfitomercurat(II) und im gemischten Komplex gelangte BRODERSEN zur Auffassung, daß die bereits von RUFF gewählte Bezeichnung als "inneres Salz" korrekt sei.

Durch spektroskopische Betrachtungen im damals vermessenen Infrarot-Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} konnte jedoch eine Unterscheidung zwischen dem angegebenen $^+\text{NH}_3\text{HgSO}_3^-$ und der ebenfalls möglichen Form $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++}[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^-$ nicht getroffen werden. Auch ein Vergleich von Raman- und Infrarotspektrum der Substanz läßt keine Unterscheidung der beiden Molekülformen zu. Wie ja im Falle des einfachen Diammonium-bis-sulfitomercurates röntgenographisch gezeigt wurde, muß das Quecksilber durchaus nicht auf einer speziellen Punktlage befindlich sein und in beiden Molekülteilen der Homogenkomplexe als Inversionszentrum wirken, was zu einem Alternativverbot für die beiden Schwingungsspektren führen müßte.

Eine Übersicht über die Absorptionsfrequenzen und Ramanlinien der neu vermessenen Substanz gibt Tabelle 12.

Die Verbindung ist nahezu unlöslich, so daß keine Lösungs-Raman-Spektren angefertigt werden können.

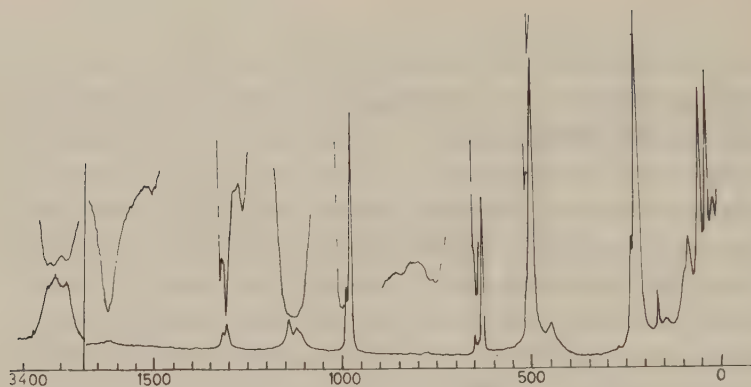


Abb. 12 : Schwingungsspektren des Ammin-sulfito-Komplexes des Quecksilbers

von oben : Infrarotspektrum als KBr-Preßling

von unten : Festkörper-Raman-Spektrum

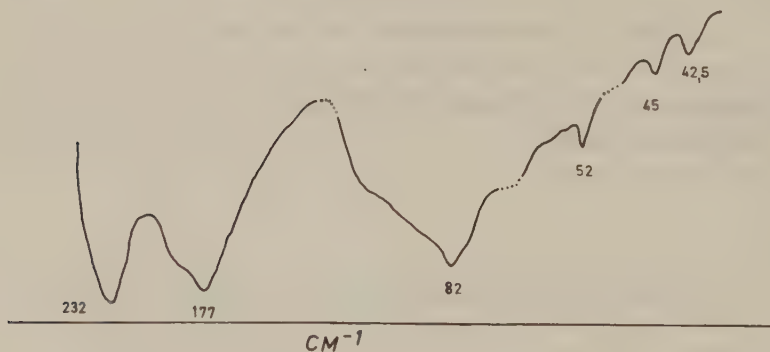


Abb. 13 : FIR - Spektrum des Komplexes als Nujol-Verreibung zwischen Polyäthylenscheiben

IR _{krist.} in cm ⁻¹	Ra _{krist.} in cm ⁻¹	Zuordnung
3272 } s	3270 m	ν_{as} NH ₃
3240 } br. s	3228 s	ν_s NH ₃
3170 } m	3161 m	2 δ_{as} NH ₃
1623 s	1620 br. vw	δ_{as} NH ₃
1321 } m	1320 }	δ_s NH ₃
1308 } sp. s	1306 } w	
1263 w		2 δ_s SO ₃
~ 1120 br. vs	1140 } w	ν_{as} SO ₃
	1120 } w	
1003 } s	992 } sh vs	ν_s SO ₃
998 }	980 }	
750 w		ρ NH ₃
645 m	649 } sh s	δ_s SO ₃
	631 }	
515 }		δ_{as} SO ₃
504 } vs		
	501 } vs, sp.	ν_s N-Hg-N
	450 } vw	
232 }	236 } sh	ν_s S-Hg-S
220 ? } m	224 } vs	
177 }	166 } w sp.	δ N-Hg-N
160 ? } m	144 } vw	
82 m	85 m	τ SO ₃
52 }	56 }	Gitterschwingungen
45 } w	39 } s	δ S-Hg-S
42 }		

Tabelle 12 : Zuordnung der Wellenzahlen bei $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$

Man findet hier, wie MILES et al. ⁴⁷⁾ in den Verbindungen $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br), im Bereich 3000 cm^{-1} sowohl im Raman-Spektrum als auch im IR-Spektrum drei Banden. Die Zuordnung zu ν_{as} und ν_{s} - NH_3 für die beiden höherfrequenten Werte ist sicher.

Bei den Banden 3170 cm^{-1} (IR) und 3161 cm^{-1} (Ra) handelt es sich um die Oberschwingung $2\delta_{\text{as}}$ - NH_3 .

Zum Vergleich werden die Zuordnungen von MILES et al. ⁴⁷⁾ für das Diammin-quecksilber(II)-dichlorid in folgender Tabelle angegeben:

IR _{krist.} in cm^{-1}	Ra _{krist.} in cm^{-1}	Zuordnung
3265	3280	ν_{as} NH_3
3197	3218	ν_{s} NH_3
3140	3162	$2\delta_{\text{as}}$ NH_3
1595	1665	δ_{as} NH_3
1264	1293	δ_{s} NH_3
720	-	ρ NH_3
-	412	ν_{s} N-Hg-N
445 (ber. ⁴⁶⁾)		ν_{as} N-Hg-N

Tabelle 13 : Zuordnung der Ammin-Schwingungen nach MILES et al. ⁴⁷⁾ im Diammin-quecksilber(II)-dichlorid

Andere Autoren ⁶³⁾ fanden für ν_{as} HgN_2 den Wert 513 cm^{-1} . Die Schwingungen des "Ammin-Teiles" des gemischten Komplexes (siehe Tabelle 12) liegen sämtlich höher als im Diammin-quecksilber(II)-dichlorid, was seinen Grund in der Aufhebung der extrakomplexen Koordination durch das Chlorid-Anion hat. Schon beim Übergang vom Bromid zum

Chlorid des Diammin-Komplexes ist ein Ansteigen aller NH_3 -Frequenzen zu beobachten. Auf diese Fragestellung wird jedoch genauer bei der Diskussion der Hg-N-Frequenzen eingegangen.

Erwartungsgemäß stimmen jedoch die SO_3 -Frequenzen im gemischten Komplex weitgehend mit denen des einfachen Bissulfitomercurates(II) überein, da hier extrakomplexe Koordination keine Rolle spielt. Die Bande bei 1263 cm^{-1} im Infrarotspektrum ist einer Oberschwingung $2\delta_s$ des SO_3 zuzuschreiben.

Nahezu alle Schwingungen sowohl im Raman- als auch im Infrarotspektrum sind durch Kristalleffekte zweifach aufgespalten.

Interessant für die Festlegung der Molekülform ist jedoch der spektrale Bereich unter 500 cm^{-1} . Hier wurden bis jetzt noch keinerlei Messungen durchgeführt.

Zuerst soll der Bereich der N-Hg-N-Valenzschwingungen kritisch untersucht werden.

Inzwischen durchgeführte Normalkoordinatenberechnungen^{46, 47)} ergeben im $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ für die $\sqrt{v_{\text{as}}}$ N-Hg-N den Wert 445 cm^{-1} , die $\sqrt{v_s}$ 412 cm^{-1} und im entsprechenden Bromid für $\sqrt{v_{\text{as}}}$ 411 cm^{-1} und $\sqrt{v_s}$ 380 cm^{-1} . Der beobachtete Anstieg von 32 Wellenzahlen für die symmetrische N-Hg-N-Schwingung beim Übergang vom Bromid zum Chlorid, deutet auf eine extrakomplexe Wechselwirkung von Halogen und Quecksilberatom. Aus röntgenographischen Untersuchungen am $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ⁶⁰⁾ ist bekannt, daß in diesem Fall, wie auch in anderen Hg-Verbindungen, die effektive Koordinationszahl der digonal koordinierten Quecksilberverbindungen meist sechs ist, d. h., daß sich in einem größeren Abstand vom zentralen Quecksilberatom noch vier schwächer gebundene Liganden befinden. Bindungstheoretisch befaßte sich ORGEL⁶¹⁾ mit diesem Phänomen. Die Stärke der Koordination nimmt innerhalb der Halogengruppe vom Chlor zum Jod zu. In diesem Sinne sind die $\sqrt{v}$ -N-Hg-N-Werte aus derartigen Komplexen zum Vergleich mit denen des gemischten Komplexes, der ein völlig anders geartetes Anion besitzt, nicht geeignet.

Außerdem ist inzwischen aus vielen Arbeiten über Hg-N - Schwingungen bekannt ^{47, 48, 62)}, daß diese Absorptionen im Infrarotspektrum nur mit sehr unterschiedlicher Intensität, manchmal überhaupt nicht erscheinen (vgl. auch ^{4, 36, 79)}).

Aus diesem Grunde ist eine Zuordnung aus dem Infrarotspektrum allein mit großer Unsicherheit behaftet.

Im Ramaneffekt dagegen erscheint die symmetrische N-Hg-N-Valenzschwingung sehr intensiv und ist ohne weiteres zuordenbar. Die erwähnten Koordinationseffekte am Chlorid des Diammin-quecksilber (II)-Komplexes waren Anlaß zur Messung von Raman-Spektren an einem Diammin-quecksilber (II)-sulfat.

Hier dürfte die Koordination des Anions am Zentralatom geringer sein und ein realistischerer Vergleichswert für die Hg-N- Valenzfrequenz erhalten werden. Unsere Messungen ergaben für die ν_s N-Hg-N die Werte 494 cm^{-1} und 516 cm^{-1} (Ra) und für die ν_{as} N-Hg-N, sehr schwach, aus dem Infrarotspektrum mit Nujol-Film-Technik den Wert 504 cm^{-1} .

Im Ammin-Sulfito-Komplex des Quecksilbers treten in diesem Bereich im Infrarotspektrum sehr intensiv bei 515 cm^{-1} und 504 cm^{-1} die asymmetrischen Sulfit-Deformationsschwingungen auf. Sorgfältige Messung des Gebietes unter 500 cm^{-1} führte nicht zur Entdeckung weiterer Absorptionen, die ν N-Hg-N zugeschrieben werden könnten. Im Raman-Spektrum tritt dagegen bei 501 cm^{-1} eine Bande auf, die wegen ihrer hohen Intensität der symmetrischen N-Hg-N - Schwingung zugeordnet werden muß. Die asymmetrische Sulfit-Deformationsschwingung erreicht im Ramaneffekt keinesfalls eine derart hohe Intensität, wie am Vergleichsmaterial gezeigt werden konnte.

Die bereits besprochenen Kristalleffekte geben auch zur Aufspaltung der ν N-Hg-N im Ramaneffekt Anlaß; es handelt sich dabei um verschiedene Phasen der gleichen Schwingung in verschiedenen Molekülen.

Im Falle der symmetrischen N-Hg-N - Schwingung tritt neben der starken Bande bei 501 cm^{-1} eine schwache Bande bei 450 cm^{-1} auf.

Eine aus so großer Intensitätsänderung $I_R \sim \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial q} \right)^2$ folgende, starke Polarisierbarkeitsänderung wäre bei einer Molekülform ${}^+ \text{NH}_3 \text{HgSO}_3^-$, die nur die Hg-N- Valenzschwingung mit einem Stickstoff zeigen kann, nicht zu erwarten.

Im Hg-S- Valenzbereich herrscht ebenfalls eine befriedigende Übereinstimmung bei gemischtem Komplex ($\nu_{\text{as}} 232 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} 224 \text{ cm}^{-1}$) und einfachem Bissulfitomercurat(II) ($\nu_{\text{as}} 215 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}} 213 \text{ cm}^{-1}$, bzw. in Lösung 196 cm^{-1}).

Entscheidend für die Festlegung auf eine Molekülform $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++} [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{--}$ waren das Verhalten und die Lage der Deformationsschwingungen. Eine Modellbetrachtung wird wie folgt durchgeführt:

Falls die Struktur eines "inneren Salzes" ${}^+ \text{NH}_3 \text{HgSO}_3^-$ vorläge, würden die Massen 17 und 80 eine Deformationsschwingung um das Quecksilber als Zentrum ausführen; eine vergleichbare Verbindung, das Methylquecksilberbromid, schwingt als Festkörper mit den Massen 15 und 80 am Quecksilber.

Aus FIR - Messungen wurde die Deformationsschwingung des CH_3HgBr bei 97 cm^{-1} lokalisiert ⁶⁴).

Im Spektrum der "Amidoquecksilbersulfonsäure" werden jedoch im FIR - Bereich zwischen 82 cm^{-1} und 177 cm^{-1} und im Ramanbereich von 85 cm^{-1} bis 144 cm^{-1} keine Banden beobachtet.

Die Struktur des Doppelkomplexes $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++} [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{--}$ sollte eine Deformationsschwingung $\delta \text{ N-Hg-N}$ liefern, die zwischen 150 cm^{-1} und 200 cm^{-1} liegt. Eine Normalkoordinatenberechnung von NAKAGAWA ⁴⁶) für das $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ führte für die $\delta \text{ N-Hg-N}$ zum Wert 159 cm^{-1} .

Von der Masse her vergleichbar ist das CH_3HgF mit den schwingenden Massen 15 und 19 um das Quecksilber, dessen Deformationsschwingung nach eigenen Messungen bei 170 cm^{-1} (Ra) liegt ¹⁸). Die besten Vergleichsmöglichkeiten bietet jedoch in diesem Fall sowohl von den Masse- und Symmetrieverhältnissen als auch den Bindungsstärken her gesehen, das Dimethylquecksilber. Für dieses Molekül existieren zuverlässige Berech-

nungen im Allgemeinen Valenz - Kraftfeld (BRIBES u. GAUFRES)³⁸⁾. Der Wert für δ C-Hg-C wird bei 161 cm^{-1} (Ra) gefunden und zu 160 cm^{-1} berechnet; die schwingenden Massen betragen 15, so daß die Werte im "Ammin"- Teil des homogenen Komplexes mit den schwingenden Massen 17 und den beobachteten Werten für δ N-Hg-N 166 cm^{-1} (Ra) und 177 cm^{-1} (FIR) sinnvoll erscheinen.

Wir neigen aus diesen Gründen zu folgender Zuordnung im fernen Infrarot und Ramanbereich:

IR _{krist.} cm ⁻¹	Ra _{krist.} cm ⁻¹	Zuordnung
177 160 ?	166 144	δ N-Hg-N
45 42	56 39	δ S-Hg-S

Tabelle 14 : Zuordnung der Deformationsschwingungen im homogenen Komplex $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+} [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$

Auffällig ist auch die außerordentlich ähnliche, aufgespaltene Bandenstruktur ν N-Hg-N und δ N-Hg-N im Ramaneffekt. Sowohl die ca. 10-prozentige Differenz der aufgespaltenen Banden voneinander, als auch die vergleichbar abgestufte Intensität sprechen für eine Zuordnung als Valenz- und Deformationsfrequenz der gleichen Atomgruppierung.

Den Banden bei 82 cm^{-1} im FIR und bei 85 cm^{-1} im Ramaneffekt ordnen wir eine innere Torsion der SO_3 -Gruppierung im Bissulfitomercurat(II)-Anion zu. In den vergleichbaren Bissulfitomercuraten(II) werden im gleichen Bereich Ramanlinien gefunden, die aus folgender Tabelle hervorgehen:

Verbindung	Wellenzahlen in cm^{-1}	
	$\tau \text{ SO}_3$	$\delta \text{ S-Hg-S}$
$(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg} (\text{SO}_3)_2]$	91 (Ra)	51 (Ra) , 49 (FIR)
$(\text{NH}_4)_2 [\text{Hg} (\text{SO}_3)_2] \times \text{H}_2\text{O}$	86 (Ra)	38 (Ra)
$\text{Na}_2 [\text{Hg} (\text{SO}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	76 (Ra)	46 (Ra)

Tabelle 15 : SO_3 -Torsions-Schwingungen und $\delta \text{ S-Hg-S}$ -Schwingungen in Bissulfitomercuraten(II)

Obwohl hier keinerlei Vergleichsmaterial zur Verfügung steht, scheint diese Zuordnung plausibel zu sein, da in dem von PUFF⁸⁰⁾ erstmalig synthetisiertem $\text{Hg}_3\text{S}_2\text{SiF}_6$ (vgl. ⁸¹⁾), aufgrund einer Faktorgruppenanalyse⁸²⁾ die Libration des SiF_6^- -Anions, dessen Trägheitsmoment nach einer Überschlagsrechnung mit dem der SO_3 -Gruppe vergleichbar ist, bei 84 cm^{-1} lokalisiert werden konnte. Wenn diese Zuordnung richtig ist, folgt daraus, daß das Bissulfitomercurat(II) zur Punktgruppe D_3 gehört, und im Festkörper daraus eine verdrillte Konfiguration resultiert. Eine Zuordnung der Banden bei 82 cm^{-1} (FIR) bzw. 85 cm^{-1} (Ra) zu einer Deformationsschwingung $\delta \text{ -N-Hg-S}$ im Sinne des "inneren Salzes" scheint nicht sinnvoll zu sein, da in diesem Falle keine Zuordnung für die Banden bei 177 cm^{-1} (FIR) und 166 cm^{-1} (Ra) erfolgen könnte.

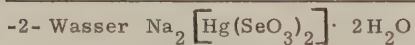
III. Komplexe des Quecksilbers mit Selenito-Liganden

III. 1. Betrachtungen über Komplexe mit Selenito-Liganden

In der älteren Literatur finden sich Angaben über die Darstellung eines Bis-selenitomercurates^{65, 66)}. Vor einigen Jahren wurde diese Verbindung im Rahmen von Komplexkonstanten-Messungen von TOROPOVA⁶⁷⁾ wieder erwähnt. Spektrale Daten über den Bisselenito-quecksilber(II) - Komplex existieren bisher noch nicht. Bei weiterem Literaturstudium wurde offensichtlich, daß allgemein über anorganische Selenite und selenhaltige Komplexverbindungen kaum Vergleichsmaterial vorhanden ist.

Diese Feststellung sowie die Möglichkeiten zum Vergleich mit dem Verhalten des Bisulfitomercurates(II) waren Anlaß, das Bisselenitomercurat(II) näher zu untersuchen. Außerdem wurde die Synthese eines analogen Mischkomplexes mit Selen angestrebt. In diesem Zusammenhang war auch von Interesse, das Koordinationsverhalten des Selenito - Liganden im Komplex durch Infrarot- und Raman-Spektren näher zu beleuchten.

III. 1. 1. Darstellung des Dinatrium-bisselenitomercurates



Die Darstellung dieses Komplexes wurde erstmals von ROSENHEIM und PRITZE⁶⁵⁾ 1909 angegeben. $\text{Na}_2 \left[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2 \right] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsteht beim Eindampfen einer Lösung von 1 Mol HgCl_2 und 2 Mol $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Falls bei der Darstellung des Komplexes die SeO_3^{--} Konzentration kleiner als 0,5 Mol/l ist, tritt durch Hydrolyse eine Gelbfärbung des Bodenkörpers auf. Wahrscheinlich liegt in Analogie zur entsprechenden Hydrolyse des Sulfitokomplexes das Ion $\left[\text{Hg}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2 \right]^{2-}$ vor⁶⁶⁾. Um diese Komplikation zu vermeiden, wurde hier der Komplex durch Zugabe von festem HgCl_2 zu einer konzentrierten Natriumselenitlösung im Verhältnis

1 : 2 dargestellt. Bei diesem Verfahren fiel die Verbindung mit zwei Wasser an.

Das Hydrolyse-Verhalten des Komplexes zeigt bereits deutlich einen Stabilitätsabfall vom $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{--}$ zum $[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{--}$.

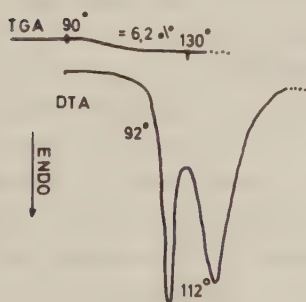
TOROPOVA⁶⁷⁾ fand dann auch bei Messungen der Komplexkonstante in NaNO_3 - Lösung für die Reaktion $\text{Hg}^{2+} + 2\text{SeO}_3^{2-} \rightleftharpoons [\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{--}$ den Wert $\beta_2 = 12,48$.

III. 1. 2. Thermisches Verhalten von Dinatrium-bisselenitomercurat -2- Wasser

Ein Vergleich der Thermogramme des Bissulfito- und des Bisselenitomercurates zeigt, daß der Selenitokomplex erwartungsgemäß auch thermisch instabiler ist. Allerdings deutet die peak-Strukturierung beim Selenitokomplex auf die Existenz einer wasserfreien Verbindung hin. Tatsächlich brachte der Abbruch des Aufheizvorganges bei ca. 100°C ein wasserfreies Produkt, das IR-spektroskopisch identifiziert werden konnte (siehe Spektrendiskussion). Allerdings ist diese Verbindung äußerst hygroskopisch, so daß bereits nach kurzem Stehen an der Luft wieder Wasser spektrometrisch nachweisbar ist.

Abb. 14 :

DTA- und TGA- Diagramm von
 $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Der erste Zerfallsschritt verläuft also lediglich unter Wasserabspaltung. Die thermogravimetrische Bestimmung mit 40,5 mg Substanz führte bei ca. 90°C zu einem Masseverlust von 2,5 mg = 6,2 %. Der Abgabe von 2 H₂O entspricht ein Wert von 6,70 %.

Dem starken endothermen Abfall im DTA-Diagramm bei ca. 110°C entspricht die Zersetzung der Verbindung. Da das Präparat bei 300°C noch farblos vorliegt, kann gefolgert werden, daß die vorliegenden Substanzen bei dieser Temperatur noch stabil sind, was für Dinatriumselenit und Quecksilber(II)-selenit zutrifft.

III. 1. 3. Diskussion und Zuordnung der Schwingungsspektren

Aus Infrarot-Arbeiten über anorganische Selenite ^{68, 69)} ist bekannt, daß Selenite im kristallinen Zustand beträchtliche Aufspaltungen zeigen. Außerdem neigen sie sehr stark zur Hydratbildung, was zu einer weiteren Komplizierung der Spektren führt, da wasserstoffverbrückte Strukturen, sowie eventuell selenige Säure gebildet werden. Wegen der relativ leicht eintretenden Zersetzung des Komplexes ist es nicht möglich, wie SATHIANANDAN ⁶⁸⁾ vorschlägt, die Substanzen bei 200°C und im Hochvakuum vorzubehandeln. Die nach DTA-Abbau bei ca. 90°C wasserfrei erhaltene Substanz ist äußerst hygroskopisch. Spektren, die nach Einschmelzen in Glaskapillaren erhalten wurden, sind unbefriedigend. Bei den Selenito-Komplexen wird aus der Betrachtung der Se-O-Valenzfrequenzen allein die Festlegung der Koordination erschwert. Die Se-O-Bindung weist gegenüber der S-O-Bindung einen wesentlich geringeren Doppelbindungscharakter auf. Aus diesem Grunde spielt auch die Erhöhung des π -Anteiles der O-Se-Bindung bei Koordination über Selen eine geringere Rolle. Das heißt, eine signifikante hypsochrome Verschiebung der Selenit-Valenzfrequenz im Komplex gegenüber dem freien Selenit wäre nicht zu erwarten. Allerdings sollte eine Koordination über Sauerstoff zur Erniedrigung dieser Frequenzen führen. TOROPOVA ⁶⁷⁾ schließt aus einem Stabilitätsvergleich von Komplexen des

Cu, Ag, Cd und Hg mit Sulfit und Selenit auf Koordination des Selenits über den Sauerstoff. Dazu sind jedoch keine spektralen Daten angegeben. Auch unsere Untersuchungen lassen keine eindeutige Festlegung der Koordination zu.

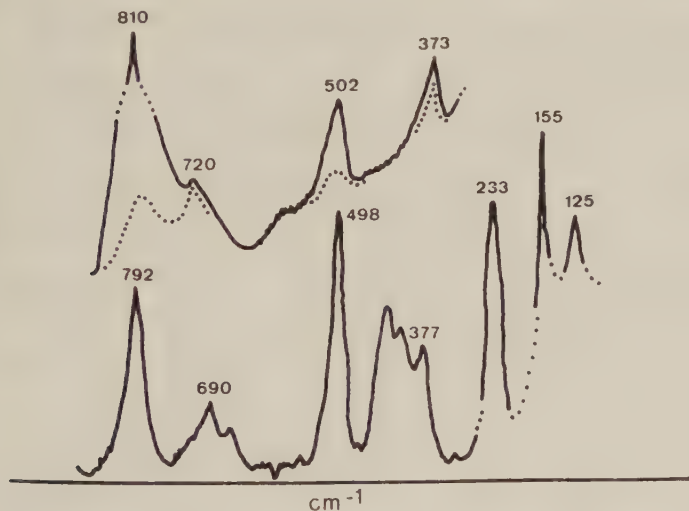


Abb. 15 : Raman-Spektren von Dinatrium-bisselenitomercurat(II)

von oben: durchgezogene Linie: Lösungs-Ramanspektrum
mit geringem SeO_3^{--} -Überschuß
unterbrochene Linie : Polarisationsmessung
durchgezogene Linie: Festkörperspektrum nach
der Kapillarmethode

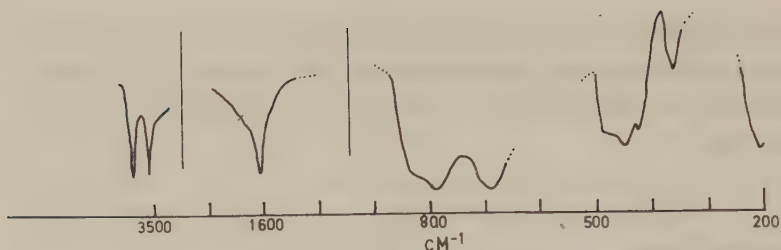


Abb. 16 : Infrarotspektrum von Dinatrium-bisselenitomercurat(II)
-2- Wasser als KBr- und Vestolen - Preßling

Tabelle 16 : Zuordnung der Wellenzahlen bei $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

IR _{krist.} in cm^{-1}	Ra _{krist.} in cm^{-1}	Ra _{Lsg.} in cm^{-1}	Zuordnung
3590 } s, sp.			ν OH
3510 }			
1610 s			δ HOH
820 } ^{sh} s, br.	792 m	810 vs, p	ν_s SeO_3
790 }			
690 m, br	690 } m	720 w, dp	ν_{as} SeO_3
	656 }		
490 } ^{sh}			δ_s SeO_3
451 } ^m br.	498 vs	502 s, p	
421 } ^{sh}			
361 m, sp	433 } m, br.	373 m, dp	δ_{as} SeO_3
	412 }		
	377 }		
205 m	233 vs	234 w, -	ν Hg-O-Se
	155 m		
148 }	125 m		
73 }			
61 }			
48 }			
43 }			
39 }			
			Gitter- und Deformations- schwingungen

Zu Vergleichszwecken seien die Frequenzen des freien Selenites angegeben:

IR _{krist.} Na ₂ SeO ₃ · 5 H ₂ O in cm ⁻¹	Ra _{Lsg.} ⁷⁰⁾ in cm ⁻¹	Zuordnung
809 sh } s 792-780 }	807 s, p	$\nu_s \text{SeO}_3$
770-720 } s 715 sh }	740 m, dp	$\nu_{as} \text{SeO}_3$
480 sh } 450 s }	425 s, dp	$\delta_{as} \text{SeO}_3$
410, 395-375	372 m, p	$\delta_s \text{SeO}_3$

Tabelle 17 : Zuordnung der Schwingungen des Dinatriumselenites

Die Zuordnungen und Frequenzwerte für den Komplex sind in Tabelle 16 enthalten. Bei diesen Angaben wird von einer Koordination über Sauerstoff ausgegangen.

Die Koordination über Sauerstoff scheint aus folgenden Gründen wahrscheinlicher zu sein:

Die symmetrische Valenzfrequenz des Selenits im Komplex ist gegenüber dem freien Selenit geringfügig nach niederen Wellenzahlen verschoben. Die asymmetrische Valenzfrequenz jedoch zeigt einen Abfall von ca. 50 Wellenzahlen. Entscheidend ist allerdings die Bandenlage im niederfrequenten Bereich. Die intensive Ramanlinie bei 233 cm⁻¹ ist mit einer Hg - Se - Valenzschwingung auf keinen Fall in Einklang zu bringen. ALKINS und HENDRA ⁷¹⁾ fanden in Komplexen PtBr₂(Me₂S)₂ und PtBr₂(Me₂Se)₂ eine Verschiebung der Banden von Metall - Schwefel - zu Metall - Selen - Schwingungen im Ramaneffekt um 170 cm⁻¹ und im IR - Spektrum um 95 cm⁻¹ zu niederen Frequenzen. Im vergleichbaren Sulfito-Komplex wurde die Hg - S - Valenzschwingung bei 215 cm⁻¹ (IR) sowie 213 und 171 cm⁻¹

(Ra) gefunden, so daß für eine Hg - Se - Schwingung zumindest ein Wert unter 150 cm^{-1} erwartet werden müßte.

Für Hg - O - Schwingungen existieren so gut wie keine Vergleichswerte. Erfahrungsgemäß treten jedoch Metall - Sauerstoff - Schwingungen über einen weiten spektralen Bereich verteilt auf. FERRARO ⁷²⁾ gibt als unteren Grenzwert 200 cm^{-1} an.

Für eine vermutliche Hg - ONO_2 - Schwingung im Raman-Spektrum einer Lösung von HgNO_3 in CH_3ONO_2 sprechen sich CLARK und WOODWARD ¹⁹⁾ aus. Sie ordnen dieser Hg - O - Schwingung den Wert 292 cm^{-1} zu. Man kann also den starken Banden im Ramaneffekt bei 233 cm^{-1} und im IR bei 205 cm^{-1} mit Vorbehalt eine Hg - O - Schwingung zuordnen.

Neuere Berichte über Schwingungsspektren und Kraftkonstanten in Chrom (VI)-Sauerstoff - Verbindungen ⁸³⁾ sollen hier noch als Anhaltspunkt im Bezug auf Metall - Sauerstoff - Schwingungen zitiert werden. Die Verhältnisse im $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sind etwa mit denen im Selenitokomplex, der über Sauerstoff koordiniert ist, zu vergleichen. MATTES findet dort nach Normalkoordinatenanalysen mit einem Potentialenergiebeitrag für $\nu_s \text{Cr-O-Cr}$ (B_2) von 94 % den Wert 234 cm^{-1} (ber.) und 234 cm^{-1} (gem.). Bei einem Potentialenergiebeitrag von 32 % für $\nu_s \text{Cr-O-Cr}$, 43 % ρCrO_3 und 19 % $\delta_s \text{CrO}_3$ ergibt sich für diese Schwingung (A_1) der Wert 224 cm^{-1} (ber.) und 220 cm^{-1} (gem.). Die Banden im Raman-effekt bei 155 cm^{-1} und 125 cm^{-1} wären dann durch Gitterschwingungen hervorgerufen, ebenso wie die Absorption im fernen Infrarot.

In diesem Zusammenhang seien für Gitterschwingungen im NaCl die Werte $\nu_{\text{TO}} 164 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{LO}} 264 \text{ cm}^{-1}$ angegeben (vgl. ⁷²⁾). Für Hg - Se - Schwingungen scheinen die beiden Banden bei 155 cm^{-1} und 125 cm^{-1} (Ra) im Vergleich mit der Ramanbande bei 233 cm^{-1} sehr intensitätsschwach.

Falls man für beide ersteren Banden doch eine Zuordnung für Hg - Se ins Auge faßt, bliebe für die starke Bande bei 233 cm^{-1} nur die Zuordnung zu einer Gitterschwingung des Na^+ . Das $[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ -Anion ist bei

Überschuß von SeO_3^{--} in Lösung beständig, was die Aufnahme von Lösungs-Raman-Spektren ermöglicht. Die Polarisationsverhältnisse zeigen deutlich, daß gegenüber dem freien Selenit eine Umkehr bei den Deformationsschwingungen erfolgte. Die stark polarisierte Bande bei 502 cm^{-1} entspricht der symmetrischen Deformationsschwingung, die depolarisierte Bande bei 373 cm^{-1} der asymmetrischen Deformationsschwingung SeO_3 . Im Bereich niederfrequenter Frequenzverschiebungen waren keine vernünftigen und reproduzierbaren Werte zu erhalten.

Eine eindeutige Festlegung der Koordinationsverhältnisse im Dinatriumbisselenitomercurat(II) mit zwei Wasser ist aufgrund des vorhandenen spektroskopischen Materials nicht möglich.

III. 2. Versuche zur Darstellung eines gemischten Ammin-selenito-Komplexes des Quecksilbers (II)

Analog zum $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++}[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{--}$ sollte ein Komplex dieser Zusammensetzung mit einem Selenito-Liganden an der Stelle des Sulfito-Liganden existieren.

Versuche, diese Verbindung analog der Darstellung der "Amidoquecksilber-sulfonsäure" zu synthetisieren, schlugen fehl. Selbst ein sehr großer Überschuß von SeO_2 war nicht in der Lage, die Fällung, die durch Einwirkung von NH_3 im Überschuß auf eine HgCl_2 -Lösung in H_2O entstanden war, zu lösen.

Ausgehend von der Kenntnis der Komplexkonstanten für die Ionen $[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{--}$ $\beta_2 = 12,48$ und $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ $\beta_2 = 17,5$ wurde dann zu einer Lösung von 10 mMol HgCl_2 in einem Überschuß von Na_2SeO_3 , welche das $[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{2-}$ Ion enthält, die dem Quecksilber äquivalente Menge Ammoniak zugegeben, Der Ammoniak sollte in der Lage sein, das SeO_3^{--} aus komplexer Bindung bis zur Bildung eines gemischten Komplexes der Zusammensetzung $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++}[\text{Hg}(\text{SeO}_3)_2]^{--}$ zu verdrängen. Bei der Zugabe von NH_3 entstand sofort ein weißer Niederschlag, dessen

analytische und spektrale Daten für einen gemischten Komplex sprachen. Allerdings erhielt man qualitativ unbefriedigende Spektren, die sich vor allem im niederfrequenten Bereich, offensichtlich wegen Zersetzung, teilweise unterschieden. Die Möglichkeit, daß eine Quecksilber - Stickstoff - Halogen - Verbindung zusammen mit einem Quecksilberselenit ausfällt, ist nicht auszuschließen.

Weiter wurde eine Lösung von Quecksilbernitrat in überschüssigem Dinatriumselenit mit Ammoniak behandelt. Es erfolgte allerdings von vornherein keine quantitative Lösung des Quecksilbersalzes. Die Ammoniakzugabe führte lediglich zur Aufhellung des ursprünglich gelben Niederschlages. Die Gelbfärbung läßt auf die Bildung von Hydrolyseprodukten schließen. Umsetzungen von $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ mit Dinatriumselenitlösung in einem $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ - Puffer ergaben nach Behandlung der Lösung mit Methanol einen gelblich gefärbten Niederschlag, dessen Infrarotspektrum zwar Selenit-schwingungen, aber keine Hinweise auf Ammin-Absorptionen zeigte. Außerdem erschienen Banden des Nitrates.

Es kann also geschlossen werden, daß ein dem gemischten Ammin-sulfito-Komplex analoger Ammin-selenito-Komplex beim Quecksilber auf diese Weise nicht erhalten werden kann;

B. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Darstellung der Verbindungen und
Analysenwerte

I. 1. Methylquecksilberfluorid CH_3HgF

In einem Schlenkrohr werden äquimolare Mengen Dimethylquecksilber (3,40 g = 15,0 mMol) und Diquecksilber(I)-difluorid (6,50 g = 15,0 mMol) zusammengebracht. Die Umsetzung läuft bei Raumtemperatur in 48 Stunden oder beim Erwärmen auf ca. 50°C in 2 Stunden unter Ausscheidung von feinverteiltem elementarem Quecksilber ab. Aus dem Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur und 0,1 Torr elementares Quecksilber fast vollständig abgezogen. Im Wasserbad von 80 - 90°C und 0,1 Torr sublimiert man CH_3HgF als reine, farblose Substanz. Die Ausbeute beträgt ca. 40 % (2,8 g = 12 mMol) und kann durch nochmalige Sublimation der ersten verunreinigten Fraktionen erhöht werden. Unter Atmosphärendruck beginnt die Sublimation bei 185°C (DTA) mit größerer Geschwindigkeit.

I. 1. 1. Analysen von Methylquecksilberfluorid

	berechnet %	gefunden %
C	5,12	5,26
H	1,28	1,67
Hg	85,48	83,30 ; 83,15
F	8,12	8,11 ; 8,23

I. 2. N-Methylmercurioacetamid $\text{CH}_3\text{CO NH Hg CH}_3$

In einem Reaktionskolben mit Tropftrichter und angeschlossenem Kondensationsgefäß wurden langsam 0,50 g (= 2,5 mMol) Bis-trimethylsilyl-acetamid unter trockenem Stickstoff zu 1,15 g (= 5,0 mMol) Methylquecksilberfluorid getropft. Das sich entwickelnde Gas wurde in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle einkondensiert. Der hinterbliebene Feststoff wurde bei Raumtemperatur und 0,1 Torr sowie anschließend im 50°C warmen Wasserbad einer fraktionierten Sublimation unterworfen. Im Infrarotspektrum nachweisbares, unumgesetztes CH_3HgF wurde absublimiert. In den darauffolgenden Fraktionen erhielt man einen weißen, zerfließlichen Feststoff, das N-Methyl-mercurioacetamid.

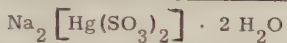
I. 2. 1. Analysen von N-Methylmercurioacetamid

	berechnet %	gefunden %
C	13,20	12,80
H	2,56	3,10
N	5,13	5,52
Hg	73,26	72,00

I. 3. Dimethylquecksilber $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$

Die Darstellung von Dimethylquecksilber wurde nach der Vorschrift von GILMAN und BROWN ¹⁷⁾ über eine Grignardreaktion vorgenommen. Die reine Substanz siedet bei Normaldruck bei 89°C. Wegen der extremen Toxizität wurden keine Analysen angefertigt.

I. 4. Dinatrium-bissulfitomercurat (II) -2- Wasser ⁴⁹⁾



Zu 2,70 g festem HgCl_2 (= 10,0 mMol) wird langsam unter Rühren 2,50 g (= 20,0 mMol) Na_2SO_3 in 10 ml H_2O getropft. Nach Zugabe von ca. 5 ml erhält man eine klare Lösung. Sobald die Gesamtmenge Na_2SO_3 zugegeben ist, fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und bei 0,1 Torr über P_2O_5 getrocknet wird. Die Verbindung ist gut wasserlöslich.

I. 4. 1. Analysen von Dinatrium-bissulfitomercurat (II) -2- Wasser

	berechnet %	gefunden %
Hg	45,24	44,15 ; 44,08
H	0,90	0,74

I. 5. Diammonium-bissulfitomercurat (II) ⁵¹⁾

4,3 g (= 20 mMol) gelbes Quecksilberoxid wird mit 50 ml einer frisch bereiteten 2,5 m Ammoniumsulfidlösung ca. 6 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Das gelbe HgO löst sich vollständig. Man saugt dann von der geringen Menge bereits ausgefallenen Niederschlages ab und läßt aus der klaren Lösung langsam auskristallisieren. Die farblosen Kristalle werden nach 24 Stunden abgesaugt und bei 0,1 Torr über P_2O_5 getrocknet.

I. 5. 1. Analysen von Diammonium-bissulfitomercurat (II)

	berechnet %	gefunden %
Hg	50,55	49,82 ; 49,90
N	7,05	7,35 ; 7,32
H	2,01	2,07 ; 2,26

I. 6. "Amidoquecksilbersulfonsäure" $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{++} [\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{--}$ 59)

2,70 g festes HgCl_2 (= 10,0 mMol) werden in 50 ml Wasser gelöst und mit 30 ml konzentriertem Ammoniakwasser versetzt. Es entsteht sofort ein weißer Niederschlag. Nun wird unter ständigem Umschütteln langsam eine dem Quecksilber äquivalente Menge SO_2 - Wasser zugegeben, die den Niederschlag vollständig löst. Die klare Lösung wird bei ca. 50°C im Wasserstrahlvakuum geringfügig eingengt. Nach kurzer Zeit fällt ein farbloser Feststoff an, der abgesaugt und im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet wird.

I. 6. 1. Analysen von "Amidoquecksilbersulfonsäure"

	berechnet %	gefunden %
Hg	67,34	66,10 ; 65,95
N	4,72	5,22
H	1,04	1,37

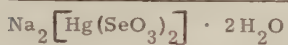
I. 7. Diammin-quecksilber (II)-sulfat $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$

Diese Verbindung wurde nach der Vorschrift bei GMELIN ⁸⁴⁾ über die entsprechende Tetrammin-Verbindung dargestellt.

I. 7. 1. Analysen von Diammin-quecksilber (II)-sulfat

	berechnet %	gefunden %
Hg	60,05	60,00 ; 59,87
N	8,50	8,98 ; 9,08

I. 8. Dinatrium-bisselenitomercurat(II) -2- Wasser



2,70 g festes HgCl_2 (= 10,0 mMol) wird langsam unter Rühren zu einer heißen Lösung von 5,26 g $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (= 20,0 mMol) in 8 ml H_2O gegeben. Das Quecksilberchlorid löst sich auf. Beim Abkühlen entsteht ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und bei 0,1 Torr über P_2O_5 getrocknet wird. Die Verbindung zersetzt sich in Wasser unter Gelbfärbung.

I. 8. 1. Analysen von Dinatrium-bisselenitomercurat(II) -2- Wasser

	berechnet %	gefunden %
Hg	37,31	36,17 ; 36,24
Se	29,47	27,23 ; 26,98
H	0,74	1,02

II. Analysenverfahren

II. 1. Quecksilber - Analysen

Ungefähr 300 mg der Substanz wurden in konz. HNO_3 gelöst und mit 10 %-iger NaOH neutralisiert. Eventuell auftretende gelbgefärbte, basische Salze wurden innerhalb einiger Minuten beim Zutropfen des Komplexbildners in der Hitze wieder gelöst. Die Bestimmung erfolgte anschließend nach dem bekannten komplexometrischen Verfahren ⁷⁶⁾.

Im Falle des N-Methylmercurioacetamides wurde Quecksilber elektrolytisch auf einer Kupferkathode abgeschieden und nach Verdampfen durch flammenlose Atom-Absorption mit einem Spektrometer Beckman DU

quantitativ bestimmt ^{+) .}

II. 2. C - H - N - Analysen

Die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgte nach den Methoden der Mikroelementaranalyse. Zusätzlich zur üblichen Rohrfüllung wurde eine Falle mit Goldpulver eingeschaltet, um Verfälschung der Analysenwerte durch verdampfendes Quecksilber zu verhindern.

II. 3. Fluorid - Analysen

Die Fluorid-Analysen wurden nach dem bei MÜLLER ⁷⁵⁾ angegebenen Verfahren durchgeführt. Der Wert wird titrimetrisch mit Thoriumnitrat als Titrationsmittel ermittelt.

II. 4. Selen - Quecksilber - Trennung

Die Selen-Quecksilber - Trennung wurde nach der Vorschrift bei MÜLLER ⁷⁵⁾ durchgeführt. In Bezug auf prinzipielle Schwierigkeiten bei der Selenbestimmung sei auf die Untersuchungen von BRÜCKNER ⁷⁷⁾ hingewiesen.

Das Quecksilber wird mit Natriumhydrogenphosphit zur einwertigen Stufe reduziert und aus der salzsauren Lösung als Hg_2Cl_2 gravimetrisch bestimmt. Anschließend wird das Selen mittels SO_2 zur elementaren Stufe überführt und durch Kochen in die graue Modifikation umgewandelt. Das elementare Selen wird gravimetrisch bestimmt. Sowohl beim Kochen als auch beim Trocknen treten sehr leicht Verluste auf.

+) Für diese Bestimmung danke ich Herrn Ing. grad. K. -H. Schaller vom Institut für Arbeitsmedizin der Universität Erlangen-Nürnberg.

III. Meßmethoden

III. 1. Infrarotspektren

Die Messung der Infrarotspektren der untersuchten Verbindungen erfolgte im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} mit einem Perkin-Elmer - Doppelstrahl-Gitterspektrometer, Modell 621.

Die Proben wurden von 4000 bis 300 cm^{-1} in fester Form als KBr - Preßlinge sowie zusätzlich teilweise als Nujol- bzw. Tripen - Aufschlämungen zwischen KBr-Fenstern, und von $600 - 200\text{ cm}^{-1}$ als Polyäthylen-Preßlinge (Vestolen A 6016), bzw. als Nujolaufschlammung zwischen Polyäthylenscheiben, vermessen.

Die Registrierung der Spektren im Bereich des fernen Infrarot konnte an einem Gitterspektrometer Beckman IR 11 vorgenommen werden.

III. 2. Raman - Spektren

Die Raman-Spektren entstanden an einem Spektrometer der Fa. Coderg, Modell PH 1 . Die Anregung erfolgte durch einen He-Ne-Laser der Fa. Spectra Physcis, Modell 125 (65 mW, 6328 Å). Die Proben für die Festkörperspektren wurden mit Substanzmengen von 2 - 3 mg in Glaskapillaren von 1 mm Durchmesser präpariert.

Die Lösungsspektren erhielt man an gesättigten Lösungen der jeweiligen Substanz in destilliertem Wasser, wobei eine absolute Klarheit der Lösung durch Filtration mittels einer Injektionsspritze mit Membranfilteraufsatz erreicht wurde. Ein Teil der Raman-Spektren wurde an einem Raman-spektrometer Cary 82 mit Anregung durch Argon-Ionen Laser der Fa. Coherent Radiation Laboratories (max. 200 mW bei 488 nm) vermessen.

III. 3. Differentialthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Messungen erfolgten an einem Differential Thermal Analyzer 900 der Fa. Dupont. Zur Untersuchung dienten offene Glaskapillaren, die mit einer Aufheizrate von $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ erhitzt wurden; als Referenzsubstanz fand Glaspulver Verwendung.

Für die Thermogravimetrische Analyse stand ein Thermogravimetric Analyzer 950 der Fa. Dupont zur Verfügung. Die Proben wurden in Aluminium-Schiffchen unter ein bewegliches Platin/Rhodium - Thermoelement eingebracht und mit $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. Zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen an der hochempfindlichen Mikrowaage muß mit einem Stickstoffstrom von ca. $2\text{ ml}/\text{min}$ gearbeitet werden.

III. 4. Pyknometrische Dichtebestimmung

Die pyknometrische Dichte wurde mit einer Substanzmenge von $5,5\text{ mg}$ nach der Kapillarmethode von MROZEK⁷⁸⁾ ermittelt. Als Vergleichsflüssigkeit diente Brombenzol (Dichte $1,494$ bei 25°C).

III. 5. Guinieraufnahmen

Die Guinieraufnahmen wurden mit einer Guinier-de-Wolff-II- Kamera der Fa. Nonius, Delft, mit $\text{Cu K}\alpha$ - Strahlung ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$) hergestellt.

III. 6. Einkristallaufnahmen

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen erhielt man mit einer integrierenden Buerger-Kamera der Fa. Nonius, Delft, (Radius des Filmzylinders = $28,65\text{ mm}$) unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha$ - Strahlung (Ni-Filter, 35 kV , 20 mA).

Die Precession-Aufnahmen lieferte eine Kamera der Fa. Nonius, Delft, unter Verwendung von Mo-K α - Strahlung (Zr-Filter, 50 kV, 15 mA).

III.7. Rechenprogramm

Für die Ausgleichsrechnungen stand das Powder-Programm in FORTRAN (Programmautor M. DRÄGER, Inst. f. Anorg. Chemie Univ. Mainz) und die Rechenmaschine CD 3300 der Fa. Control-Data im Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg zur Verfügung.

C. ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Reihe der Methylquecksilberhalogenide wurde mittels einer einfachen Synthese des Methylquecksilberfluorides aus Dimethylquecksilber und Diquecksilber (I)-difluorid vervollständigt.
- 1.1. Methylquecksilberfluorid wurde analytisch und schwingungsspektroskopisch charakterisiert. Die Verbindung fügt sich in Bezug auf die Abhängigkeit der Frequenzlage der Hg-C-Valenzschwingung von der Elektronegativität des Anions mit einem Wert $\nu_{\text{Hg-C}} 573 \text{ cm}^{-1}$ (Ra) und 561 cm^{-1} (IR) sinnvoll in die Reihe der Methylquecksilberhalogenide ein.
2. Die kürzlich erstmals bearbeitete Spezies der am Stickstoff methylquecksilbersubstituierten Körper mit formal ungeladenem Stickstoff wurde um das N-Monomethylmercurioacetamid erweitert. Diese Verbindung wurde unter Berücksichtigung von Aussagen der HSAB - Theorie aus Methylquecksilberfluorid und Bis-trimethylsilylacetamid synthetisiert.
- 2.1. N-Monomethylmercurioacetamid wurde analytisch, schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch charakterisiert.
Für $\text{CH}_3\text{CONH}\text{Hg}\text{CH}_3$ ist aufgrund der ähnlichen Lage von Schwingungsfrequenzen, insbesondere der Hg-N-Valenzfrequenz, mit analoger, planarer Struktur wie beim Quecksilber (II)-bisacetamid zu rechnen.
3. Die Komplexe des Quecksilbers (II) mit Sulfito-Liganden, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]$, $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und die sogenannte "Amidoquecksilbersulfonsäure" wurden ausführlich schwingungsspektroskopisch, thermoanalytisch sowie teilweise röntgenographisch charakterisiert.

3.1. Die Hg - S - Bindung in diesen Komplexen, die bisher ohne Beobachtung der Hg - S - Schwingung postuliert wurde, konnte durch Untersuchungen der Raman-Spektren von Festkörpern und Lösungen sowie FIR-Spektren nachgewiesen werden. Die Frequenzen für Hg - S - Valenzschwingungen finden sich im Bereich von 230 cm^{-1} bis 190 cm^{-1} .

3.2. Das Diammonium-bissulfitomercurat (II)-kristallisiert orthorhombisch in der azentrischen Raumgruppe $P2_1^2 2_1 2_1$.

Die Gitterkonstanten sind:

a	=	6,169	$\pm$	0,007	$\overset{\circ}{\text{Å}}$
b	=	9,618	$\pm$	0,014	$\overset{\circ}{\text{Å}}$
c	=	13,996	$\pm$	0,024	$\overset{\circ}{\text{Å}}$

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt vier, die pyknometrische Dichte $3,34\text{ g/cm}^3$ gegenüber einer Röntgendichte von $3,16\text{ g/cm}^3$.

3.3. Der sogenannten "Amidoquecksilbersulfonsäure" wird ein Aufbau entsprechend $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ $[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ mit homogenen kationischen und anionischen Komplexen zugeschrieben. Die Argumentation stützt sich auf Stabilitätsbetrachtungen an den einfachen Sulfito- und Ammin-Komplexen des Quecksilbers(II) und schwingungsspektroskopischen Vergleich mit etwa massengleichen Methylquecksilberverbindungen im niederfrequenten Bereich.

4. Der Bisselenito-Komplex des Quecksilbers(II) wird erstmalig schwingungsspektroskopisch und thermoanalytisch charakterisiert. Die Koordination erfolgt wahrscheinlich über den Sauerstoff.

5. Ein dem homogenen Diammin-bissulfito-Komplex des Quecksilbers analoger Diammin-bisselenito-Komplex ist mit vergleichbaren, einfachen Präparationstechniken nicht zu erhalten.

D. LITERATURVERZEICHNIS

- 1) D. Breiting u. N.Q. Dao :
J. organomet. Chem. 15, P 21 (1968)
- 1a) N.Q. Dao u. D. Breiting :
Spectrochim. Acta 27A, 905 (1971)
- 2) D. Grdenić u. F. Zado :
J. chem. Soc. 521 (1962)
- 3) J.H.R. Clarke u. L.A. Woodward :
Spectrochim. Acta 23A, 2077 (1967)
- 4) W. Beitelschmidt :
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1972)
- 5) K. Geske, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
D. Breiting, K. Geske u. W. Beitelschmidt :
Angew. Chem., 83, 577 (1971)
- 6) W. Thiel, F. Weller, J. Lorberth u. K. Dehnicke :
Z. anorg. allg. Chem. 381, 57 (1971)
- 7) M. Dadić u. D. Grdenić :
Croat. Chim. Acta 32, 39 (1960)
- 8) J. Lorberth u. F. Weller :
J. organomet. Chem. 32, 145 (1971)
- 9) A. Zober :
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1969)
- 10) L. Birkhofer, A. Ritter u. W. Giessler :
Angew. Chem. 75, 93 (1963)
- 11) J. Pump :
Dissertation, TH Aachen (1963)
- 12) R.G. Pearson :
J. Amer. chem. Soc. 90, 223 (1968)
- 13) S. Ahrland :
Structure and Bonding 5, 118 (1968)

- 14) G. Schwarzenbach u. M. Schellenberg :
Helv. Chim. Acta 48, 28 (1965)
- 15) A. Perret u. R. Perrot :
Helv. Chim. Acta 16, 848 (1933)
- 16) M. Neubauer :
Zulassungsarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- 17) H. Gilman u. R.E. Brown :
J. Amer. chem. Soc. 52, 3314 (1930)
- 18) D. Breitinger, A. Zober u. M. Neubauer :
J. organomet. Chem. 30, C 49 (1971)
- 19) J.H.R. Clark u. L.A. Woodward :
Trans. Faraday Soc. 62, 3022 (1968)
- 20) L.A. Woodward :
Spectrochim. Acta 19, 1963 (1963)
- 21) F. Fehér, W. Kolb u. L. Leverenz :
Z. Naturforsch. 2a, 454 (1947)
- 22) H. Kriegsmann :
Z. anorg. allg. Chem. 294, 113 (1958)
- 23) J. Pump u. E.G. Rochow :
Chem. Ber. 97, 627 (1964)
- 24) A. Lee Smith :
Spectrochim. Acta 16, 87 (1960)
- 25) K. Dehnicke u. D. Seybold :
J. organomet. Chem. 11, 227 (1968)
- 26) T. Miyazawa, T. Shimanuchi u. S. Mizushima :
J. Chem. Phys. 24, 408 (1956)
- 27) B.C. Frazer u. E. Price :
Proc. Roy. Soc. 141B, 66 (1953)
- 28) D. Doskocilova u. B. Schneider :
Coll. Czech. Comm. 27, 2606 (1962)
- 29) K. Brodersen u. L. Kunkel :
Chem. Ber. 91, 2698 (1958)

- 30) A.F. Shihada u. K. Dehnicke :
J. organomet. Chem. 26, 157 (1971)
- 31) J. Mink u. J.A. Pentin :
J. organomet. Chem. 23, 293 (1970)
- 32) G.E. Coates u. A. Lauder :
J. chem. Soc. 1857 (1965)
- 33) Symposium für Toxikologische Substanzen, Stockholm (1968)
- 34) G. Fiskesjö :
Hereditas 64, 142 (1970)
- 35) W. Beitelschmidt :
Privatmitteilung
- 36) D. Breitingner :
Habilitationsschrift, Universität Erlangen-Nürnberg (1969)
- 37) G.C. Pimentel u. R.D. Spratley :
Chemical Bonding, Clarified through Quantum
Mechanics, Holden Day, San Francisco (1970)
- 38) J.L. Briber u. R. Gaufres :
J. Mol. Structure 9, 423 (1971)
- 39) K. Brodersen :
Chem. Ber. 90, 2703 (1957)
- 40) E.P. Bertin, R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran
u. J.V. Quagliano :
J. Amer. chem. Soc. 81, 3818 (1959)
- 41) A.W. Babajewa, Jv.Ja. Charitonow u. S.M. Nowoschenjuk :
Zhur. neorg. Khim. 6, 2263 (1961)
- 42) G. Newman u. D.B. Powell :
Spectrochim. Acta 19, 213 (1963)
- 43) M.E. Baldwin :
J. Chem. Soc. 3123 (1961)
- 44) J.J. Bullock u. D.G. Tuck :
J. Chem. Soc. 1877 (1965)

- 45) H. Siebert, C. Siebert u. S. Thym :
Z. anorg. allg. Chem. 383, 165 (1971)
- 46) J. Nakagawa u. T. Shimanouchi :
Spectrochim. Acta 22, 759 (1966)
- 47) G. Miles, J.H. Patterson, C.W. Hobbs, M.J. Hopper,
J. Overend u. R.S. Tobias :
Inorg. Chem. 7, 1721 (1968)
- 48) R.J.H. Clark u. C.S. Williams :
J. Chem. Soc. A 1425 (1966)
- 49) E. Divers u. T. Shimidzu :
J. Chem. Soc. 49, 540 (1886)
- 50) V.F. Toropova u. E.A. Belaya;
Zhur. neorg. Khim. 2, 515 (1957)

zit. nach: L.G. Sillen and A.E. Martell (Eds.),
Stability Constants, London
- 51) H. Dietz :
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1951)
- 52) F.A. Cotton u. R. Francis :
J. Amer. chem. Soc. 82, 2986 (1960)
- 53) H. Siebert :
Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der
Anorganischen Chemie,
Springer Verlag, Heidelberg - Berlin - New York (1966)
- 54) A. Sabatini u. J. Bertini :
Inorg. Chem. 4, 959 (1965)
- 55) D. Forster u. D.M.L. Goodgame :
Inorg. Chem. 4, 715 (1965)
- 56) C.D. Flint u. M. Goodgame :
J. Chem. Soc. A 744 (1966)
- 57) D.M. Adams u. J.B. Cornell :
J. Chem. Soc. A 884 (1967)
- 58) H. Siebert :
Z. anorg. allg. Chem. 292, 167 (1957)

- 59) O. Ruff u. E. Kröhnert :
Z. anorg. allg. Chem. 114, 203 (1920)
- 60) W. Rüdorff u. K. Brodersen :
Z. anorg. allg. Chem. 270, 145 (1952)
- 61) J. Dunitz u. L.E. Orgel :
Advances Inorg. Chem. Radiochem. 2, 34 (1960)
- 62) G. Reininger :
Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- 63) E.D. Bertin, J. Nakagawa, S. Mizushima, T.J. Lane
u. J.V. Quagliano :
J. Amer. chem. Soc. 80, 525 (1958)
- 64) Z. Meić :
Croat. Chim. Acta 41, 179 (1969)
- 65) A. Rosenheim u. M. Pritze :
Z. anorg. allg. Chem. 63, 275 (1909)
- 66) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage
Selen, Teil B,
Verlag Chemie, Weinheim (1953)
- 67) V.F. Toropova u. E.A. Belaya :
Zhur. neorg. Khim. 2, 515 (1957)
- 68) K. Sathianandan, L.D. McCorry u. J.L. Margrave :
Spectrochim. Acta 20, 957 (1964)
- 69) F.A. Miller, C.L. Carlson, F.F. Bentley u. W.H. Jones :
Spectrochim. Acta 16, 135 (1960)
- 70) G.E. Wallrafen :
J. Chem. Phys. 36, 90 (1962)
- 71) J.R. Alkins u. P.J. Hendra :
J. Chem. Soc. A 1325 (1967)
- 72) J.R. Ferraro :
Low Frequency Vibrations of Inorganic and
Coordination Compounds,
Plenum Press, New York (1971)

- 73) G. B. Deacon u. J. H. S. Green :
Spectrochim. Acta 24, 1921 (1968)
- 74) J. Buerger :
Crystal Structure Analysis.
J. Wiley and Sons Inc., New York (1960)
- 75) G. Müller:
Praktikum der quantitativen chemischen Analyse.
S. Hirzel Verlag, Leipzig (1966)
- 76) Firmenschrift E. Merck AG., Darmstadt :
Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex
- 77) K. Brückner :
Z. anal. Chem. 94, 305 (1933)
- 78) Ch. Mrozek :
Dissertation,
Universität Erlangen-Nürnberg (1971)
- 79) P. Lefrank :
Dissertation,
Universität Erlangen-Nürnberg (1972)
- 80) H. Puff , G. Lorbacher u. D. Heine :
Naturw. 56, 461 (1969)
- 81) K. Köhler :
Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg (1970)
- 82) D. Breitingner :
Publikation in Vorbereitung.
- 83) R. Mattes :
Z. anorg. allg. Chem. 382, 163 (1971)
- 84) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage,
Quecksilber, Teil B,
Verlag Chemie, Weinheim (1965)
- 85) H. D. Riccius u. K. J. Siemsen :
J. Chem. Phys. 52, 4090 (1970)
- R. P. J. Cooney u. J. R. Hall :
Aust. J. Chem. 22, 331 (1969)

LEBENS LAUF

Max Andreas Zober,

geboren am 13. Mai 1945 in Leipzig

als Sohn des 1960 verstorbenen Baumeisters Max Zober
und seiner Ehefrau Käthe, geb. Schneider.

1951 - 1959 Grundschule in Markkleeberg, Kreis Leipzig.

1959 - 1960 erweiterte Oberschule am gleichen Ort.

1960 Übersiedlung nach Farchant / Obb.

1960 - 1964 Oberrealschule Garmisch-Partenkirchen.

Reifezeugnis dieser Schule vom 22.7.1964.

Winter-Semester 1964/65 Beginn des Chemiestudiums an der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg.

Vordiplom am 1.12.1966

Diplom-Hauptprüfung am 20.12.1969.

Dezember 1968 - Mai 1970 studentische Hilfskraft.

Ab Juni 1970 Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaft-
lichen Assistenten am Institut für anorganische Chemie I.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hognl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990
